

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY PANNETIER

ANCIEN ÉLÈVE DE L'E. N. S. I. C. N.
AGRÉGÉ DE SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT A LA SORBONNE

Première thèse :

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE MÉCANISME DES COMBUSTIONS EN PHASE GAZEUSE

Deuxième thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 9 avril 1948, devant la commission d'examen

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
RIBAUD.....	} <i>Examineurs.</i>
LAFFITTE...	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Mai-Juin 1949

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : PANNETIER

Prénom : GUY, BERNARD, MARIE

Date de la soutenance : 9 avril 1948

Numéro d'ordre : 3124, série A, N° 2253

PANNETIER Guy. — Recherches expérimentales sur le mécanisme des combustions en phase gazeuse. — *Paris*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1949, in-4°, 55 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948, Série A. 2253, N° 3124.

PANNETIER Guy. — Recherches expérimentales sur le mécanisme des combustions en phase gazeuse. — *Paris*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1949, in-4°, 55 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948, Série A. 2253, N° 3124.

PANNETIER Guy. — Recherches expérimentales sur le mécanisme des combustions en phase gazeuse. — *Paris*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1949, in-4°, 55 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948, Série A. 2253, N° 3124.

PANNETIER Guy. — Recherches expérimentales sur le mécanisme des combustions en phase gazeuse. — *Paris*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1948, in-4°, 55 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948, Série A. 2253, N° 3124.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547113_0017

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY PANNETIER

ANCIEN ÉLÈVE DE L'E. N. S. I. C. N.
AGRÉGÉ DE SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT A LA SORBONNE

Première thèse :

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE MÉCANISME DES COMBUSTIONS EN PHASE GAZEUSE

Deuxième thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 9 avril 1948, devant la commission d'examen

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
RIBAUD.....	} <i>Examineurs.</i>
LAFFITTE...	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Mai-Juin 1949

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM. T	Botanique.	GRASSÉ..... T	(Évolution des êtres organisés).
G. JULIA..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PRÉVOST.....	Chimie organique.
C. MAUGUIN.... T	Minéralogie.	BOULIGAND..... T	Application de l'analyse à la Géométrie.
A. DENJOY..... T	Théorie des Fonctions et Topologie.	CHAUDRON..... T	Chimie.
L. LUTAUD..... T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WYART.....	Minéralogie.
E. DARMOIS.... T	Enseignement de Physique.	TEISSIER..... T	Zoologie.
Robert LÉVY.... T	Physiologie comparée.	MANGENOT..... T	Biologie végétale.
Henri VILLAT... T	Mécanique des fluides et applications.	P. AUGER..... T	Physique quantique et relativité.
Ch. JACOB..... T	Géologie.	MONNIER.....	Physiologie générale.
P. PASCAL..... T	Chimie générale.	PIVETEAU.....	Géologie.
M. FRÉCHET.... T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	ROCARD..... T	Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS. T	Chimie organique.	H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
FOCH..... T	Mécanique physique et expérimentale.	SCHAEFFER..... T	Physiologie des fonctions.
PAUTHENIER....	Electrotechnique générale.	LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
DE BROGLIE.... T	Théories physiques.	FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
JOB..... T	Chimie générale.	COULOMB..... T	Physique du globe.
PRENANT..... T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} COUSIN....	Biologie animale (P. C. B.).
VILLEY..... T	Mécanique appliquée.	CHRÉTIEN.....	Chimie (P.C.B.).
COMBES..... T	Physiologie végétale.	DRACH.....	Zoologie.
GARNIER..... T	Géométrie supérieure.	KASTLER.....	Physique.
PÉRÈS..... T	Mécanique rationnelle.	CHATELET..... T	Arithmétique et théorie des nombres.
HACKSPILL..... T	Chimie minérale.	EPHROSSI..... T	Génétique.
LAUGIER..... T	Physiologie générale.	WURMSER..... T	Biologie physico-chimique.
TOUSSAINT..... T	Technique aéronautique.	BAUER..... T	Chimie - Physique.
M. CURIE..... T	Physique (P. C. B.).	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T	Hautes températures.	GAUTHERET....	Biologie végétale (P.C.B.).
CHAZY..... T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LUCAS.....	Physique.
H. GAULT..... T	Chimie appliquée.	MAX MORAND...	Physique.
CROZE..... T	Physique théorique et physique céleste.	ARNULF.....	Optique appliquée.
DUPONT..... T	Théories chimiques.	A. THOMAS....	Évolution des êtres organisés.
VALIRON..... T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	SOLEILLET....	Physique.
BARRABÉ..... T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
VAVON..... T	Analyse et mesures chimiques.	DANJON..... T	Astronomie.
G. DARMOIS.... T	Mathématiques générales.	FROMAGEOT....	Chimie biologique.
J. BOURCART... T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAPORTE.....	Physique générale et Radio-activité.
AUBEL..... T	Chimie biologique.	QUENEY..... T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE. T	Physique générale et Radio-activité.	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
PLANTFOL..... T	Botanique.	EICHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
CABANNES..... T	Recherches physiques.	DE CUGNAC....	Biologie végétale (P.C.B.).
		LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
		M ^{lle} CAUCHOIS...	Chimie-Physique.
		THELLIER.....	Physique du Globe.
		AUDUBERT.....	Electrochimie.
		L'HÉRITIER....	Génétique.

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MON MAITRE

M. PAUL LAFFITTE
PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage de profonde gratitude.

A MA MÈRE

Témoignage de vive affection.

PRÉFACE

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. P. LAFFITTE, professeur à la Faculté des Sciences de Paris et sous sa direction. Qu'il veuille trouver ici l'expression de toute la reconnaissance que je lui dois à la fois pour l'intérêt constant qu'il n'a cessé de me témoigner et pour tous les conseils théoriques ou pratiques que son expérience personnelle lui a permis de me prodiguer.

Je remercie bien vivement MM. les professeurs PASCAL et RIBAUD, membres de l'Institut, du très grand honneur qu'ils me font de s'intéresser aux résultats de mes recherches et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ma reconnaissance se tourne également vers Sir Alfred EGERTON, F. R. S. « Head Professor » du département de Chimie appliquée à « l'Impérial Collège » de Londres, qui, à deux reprises différentes et à la demande du Professeur LAFFITTE a bien voulu m'accueillir pour quelques mois dans son laboratoire personnel et porter un vif intérêt à l'ensemble de mon travail. J'ai appris là, au contact quotidien des docteurs GAYDON (D. Sc. London) et VAIDYA (Ph. D) l'essentiel des connaissances d'un spectroscopiste. En m'intéressant à leurs travaux, ils m'ont fait entrevoir les possibilités que la chimie pouvait en tirer. Que ce soit pour moi une occasion de leur prouver ma gratitude. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. le professeur TEISSIER, directeur du C.N.R.S. et à M. le professeur TERROINE, président de la Commission des relations avec l'étranger, qui ont bien voulu m'accorder avec bienveillance les crédits nécessaires à ces séjours instructifs.

Je dois à l'obligeance de M. GAUDRY, ingénieur au laboratoire des Hautes Températures du professeur RIBAUD, les quelques analyses de mélanges gazeux qui figurent dans ce travail.

Qu'il trouve ici mes remerciements pour l'aide qu'il m'a apportée en me permettant l'usage de son appareil d'analyse de gaz.

Enfin, je n'oublierai pas de remercier cordialement M^{me} SUPRIN, aide technique au C.N.R.S. qui a été pour moi et tout au long de mon travail une collaboratrice précieuse et intelligente et qui m'a permis de mener à bien certaines expériences longues et délicates.

Mes remerciements vont aussi au personnel du laboratoire pour son inlassable dévouement.

AVANT-PROPOS

Ce travail, qui est entièrement consacré à l'étude du mécanisme des combustions en phase gazeuse, a été divisé en deux parties.

A. La première comprend deux chapitres d'importances inégales, précédés d'une introduction.

1) Dans celle-ci, nous rappelons aussi brièvement que possible les diverses hypothèses qui ont été proposées pour expliquer ce qui se passait dans la flamme et l'aspect nouveau de ce problème depuis que l'observation spectroscopique a permis l'identification de toute une liste de radicaux libres dans les phénomènes de combustion.

2) Le premier chapitre constituera notre contribution à cet inventaire par l'énoncé des constantes du nouveau radical CIO que nous avons déterminées.

Nous exposerons à propos de la combustion du chlorure de méthyle les difficultés devant lesquelles on se trouve lorsqu'on veut mettre sur pied la succession des réactions dans lesquelles interviennent les radicaux décelés « en bloc » par le spectrographe.

3) Ce problème est, en effet, la question qui n'a jamais été abordée expérimentalement de l'origine de ces divers radicaux libres.

En étudiant dans le second chapitre la flamme du cyanogène, nous pourrions établir clairement la filiation qui existe entre sept ou huit des plus importants d'entre eux. Ceci nous permettra de proposer un mécanisme de la combustion du cyanogène, d'expliquer les variations considérables de la luminosité de cette flamme par addition de très faibles impuretés, et même de prévoir l'existence de nouveaux radicaux CBr et CI et de réactions auxquelles ils peuvent participer.

B. La seconde partie de notre travail qui est consacrée à l'étude de diverses limites d'inflammabilité pourrait être indépendante ou même précéder l'exposé de la première.

Nous préférons la présenter comme une vérification avec des possibilités d'extension de celle-ci.

1) Dans une courte introduction, nous décrirons un appareil que nous avons mis au point pour l'étude de ces limites et les divers perfectionnements que nous lui avons apportés.

2) Dans le premier chapitre, nous traiterons les limites d'inflammabilité du cyanogène sec et humide ; leurs écarts considérables ne peuvent s'expliquer qu'en faisant appel aux travaux de la première partie.

3) Dans un second chapitre, nous exposerons celles de l'oxyde de méthyle et de l'explication des anomalies que nous avons pu constater en les déterminant, particulièrement les limites supérieures anormalement faibles que l'on obtient avec l'air et qui ne peuvent s'interpréter que par une action inhibitrice de l'azote sur la réaction de l'oxyde de méthyle avec l'oxygène.

4) Dans un troisième chapitre, nous exposerons les résultats que nous obtenons avec l'acétylène.

Certains, comme ceux que nous obtenons avec les mélanges acétylène-acétone, sont vraisemblablement justiciables de changement de mécanisme réactionnel du type dont nous faisons état dans la première partie.

D'autres au contraire sont inattendus et nous prouvent que l'ensemble de ces phénomènes est d'une très grande complexité.

Il faut pour les interpréter faire intervenir les parois des récipients dans lesquels s'étudient ces phénomènes et même toute l'histoire antérieure des tubes.

Chemin faisant, nous noterons certaines constatations inédites intéressantes ces phénomènes généraux d'inflammabilité des gaz : variation des limites quand on agit sur la puissance dissipée dans l'étincelle ; anomalies de positions respectives des limites pour certains gaz quand on renverse le sens de propagation de la flamme... etc...

5) En fait, des limites d'inflammabilité ne peuvent être considérées comme des constantes propres à une individualité chimique inflammable ; comme nous le montrerons dans un quatrième chapitre, non seulement elles sont sujettes à certaines fluctuations moyennant certaines précautions à prendre quand à l'état de la paroi des tubes dans lesquels se font les essais, mais les vitesses de propagation des flammes changent considérablement quand on modifie ces dernières. Ceci a été constaté avec du méthane et vient confirmer certaines vues nouvelles que nous discuterons.

Viendra ensuite la conclusion que l'on peut tirer de l'ensemble de ces travaux.

Recherches expérimentales sur le mécanisme des combustions en phase gazeuse

par GUY PANNETIER

Ancien Élève de l'E.N.S.I.C.N., Agrégé de Sciences Physiques, Assistant à la Sorbonne.

Ce travail, consacré à l'étude du mécanisme des combustions en phase gazeuse, a été divisé en deux parties.

A. — 1° La première comprend d'abord une introduction où sont condensées les diverses hypothèses utilisées pour expliquer ce qui se produit dans une combustion vive, notamment celle devenue une réalité, des radicaux libres.

2° Dans le premier chapitre, nous donnons les constantes d'un radical nouvellement découvert : ClO ; mais quelle est l'origine de ces radicaux ?

3° C'est ce que nous abordons dans un second chapitre où nous donnons la preuve expérimentale directe de la filiation d'un certain nombre d'entre eux. C'est l'étude du cyanogène qui nous y a conduit et ceci nous permet de donner un mécanisme de sa combustion et de l'influence de divers facteurs.

B. — La seconde partie consacrée à l'étude de diverses limites d'inflammabilité, pourrait être indépendante ou même précéder l'exposé de la première. Nous préférons la présenter comme une vérification de celle-ci.

1° Dans une brève introduction, nous présentons l'appareil avec lequel nous avons fait nos mesures.

2° Dans le premier chapitre, des réactions entre radicaux libres nous permettent d'expliquer les différences existant entre les limites d'inflammabilité du cyanogène sec et humide.

3° Dans le second et troisième chapitre, nous exposons les résultats obtenus avec l'oxyde de méthyle et l'acétylène. Ceux-ci sont plus complexes qu'avec le cyanogène. Nous ne pouvons pas toujours préciser l'origine des écarts observés, mais des explications analogues peuvent être retenues.

4° En fait, des limites d'inflammabilité ne peuvent être considérées comme des constantes propres à une individualité chimique inflammable et nous montrons dans un quatrième chapitre que même les vitesses de propagation de la combustion d'un mélange donné varient quand on modifie l'état des parois du récipient dans lequel elle se propage. Ceci appuie les dires des chapitres précédents.

This report, dealing with the study of the combustion mechanism in the gaseous phase, is divided into two parts :

A. — 1° Part I includes first of all an introduction in which are summarized various attempts to explain what happens in active combustion, namely the one which has succeeded : production of free radicals.

2° In chapter 1, we give constants of a newly discovered radical : ClO ; but what is the origin of these radicals ?

3° This is exactly the problem we are taking up in a 2nd chapter in which we bring the direct experimental proof of the filiation existing between some of them. This proof resulted from the study of cyanogen, and we were thereby enabled to explain the mechanism of its combustion and the influence of various factors.

B. — Part II, dealing with the study of various inflammability limits could as well be independent, or even precede the first part. Nevertheless we rather present it as a verification of the foregoing.

1° In a brief introduction we give a description of the apparatus used in our research.

2° In chapter 2nd, reactions between free radicals enabled us to explain differences between inflammability limits of dry or wet cyanogen.

3° In chapters 2nd and 3rd, we give an account of results obtained with methyl oxide and acetylene. These are more complex than in the case of cyanogen. Although we are unable to determine exactly the cause of differences observed, similar explanations may be proposed.

4° In fact, inflammability limits cannot be considered as constants specific of a chemical individuality, and we explain in a 4th chapter that even propagation speeds of combustion of a given compound do vary, when the inner surface of the vessel in which it propagates is altered. This confirms the statements made in the foregoing chapters.

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

Les diverses hypothèses sur les mécanismes de la combustion.

Quand un produit quelconque brûle, les seuls faits qui nous sont facilement accessibles sont l'état initial et l'état final du système carburant, comburant.

Il est presque toujours possible de savoir d'où l'on part et, moyennant un certain nombre de précautions comme une trempe brusque des produits instables à hautes températures, il est toujours possible d'examiner les produits qui résultent de la combustion, tout au moins ceux qui ont une individualité stable et sont susceptibles d'être mis *in vitro*.

Malheureusement, pendant très longtemps, c'est tout ce que la « Science » a pu dire d'exact sans contestation possible, c'est-à-dire, au demeurant, fort peu.

Quant à savoir ce qui se passait entre les deux, dans la flamme elle-même, on s'est très vite rendu compte que l'on se devait d'admettre l'existence d'un certain nombre de réactions inconnues, si on voulait donner une explication à certains faits, comme l'auto-allumage par exemple.

On s'est d'abord souvenu des phénomènes lents d'oxydation (1) et, les extrapolants à l'instantanéité de la flamme, on a admis la formation intermédiaire de composés nouveaux. Ceci s'avéra insuffisant.

Or, vers 1925, des expériences maintenant classiques (2) mirent à la mode dans des domaines fort différents de celui de la combustion des composés ayant une durée de vie fort courte : les radicaux libres.

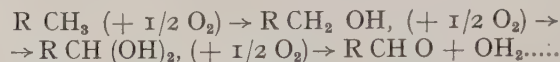
Immédiatement, l'imagination fit appel à cette conception pour interpréter le mécanisme de la combustion. Et, s'appuyant sur des données expérimentales malheureusement assez peu précises du fait de leurs difficultés, elle créa les nouveaux radicaux dont elle avait besoin pour l'explication de ces phénomènes.

Dès le début, avant même que de faire appel aux radicaux libres, deux théories apparurent, aussi controversées l'une que l'autre : l'une connue sous le nom de théorie de l'hydroxylation, l'autre comme théorie de la peroxydation.

La première, préconisée par BONE (3), admettait par exemple pour interpréter qu'un des

stades de la combustion d'un hydrocarbure pouvait être un mélange de vapeur d'eau et de formaldéhyde, que la combustion se faisait par stades successifs, chaque stade différant du précédent par l'introduction du groupement hydroxyle OH dans le terme précédent.

L'oxydation d'un hydrocarbure $R\text{CH}_3$ pouvait alors être représentée par le schéma suivant :

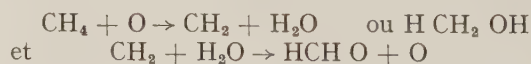


L'autre théorie, celle de la peroxydation, fut énoncée à peu près simultanément en France par MOUREN, DUFRAISSE, CHAIX (52) et DUMANOIS (53) et en Angleterre par EGERTON (4) qui développa les suggestions de Callendar.

Ils admettaient que du choc d'une molécule d'oxygène et d'une molécule de carburant, toutes deux douées d'une énergie suffisante, résultait un peroxyde possédant un haut état énergétique, puisque à l'occasion d'une collision quelconque, même avec les parois, cette molécule de peroxyde instable se dissociait en aldéhyde et eau.

Chacune de ces théories eut ses partisans et naturellement ses détracteurs. Chacune d'elles fut modifiée.

Successivement, NORRISH (5), BONE et GARDNER (6), UBBELOHDE (7), puis LEWIS et VON ELBE (8) y apportèrent certains perfectionnements. NORRISH par exemple, partit de la théorie de l'hydroxylation. Il admit qu'au lieu de l'alcool $R\text{CH}_2\text{OH}$, se formait initialement un complexe $R\text{CH}_3\text{O}$ qui, accidentellement, à la faveur d'une collision convenable, pouvait donner un alcool, mais qui normalement se scindait en deux : d'une part le radical $R\text{-CH}$ et d'autre part de l'eau, ce qui donnait pour le méthane par exemple :



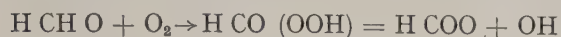
Il admettait la reproductibilité sans fin de l'opération grâce à CH_2 et à O qui, libérés par une première opération, en engendraient immédiatement une seconde par un processus en chaîne.

Quant au premier atome d'oxygène susceptible de déclencher le phénomène, il en suggérait la formation au moyen de la réaction

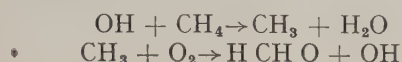


et de la formation transitoire d'un peroxyde H_2CO_3 qui se dissociait en acide et atome d'oxygène.

Pour LEWIS et VON ELBE au contraire, la combustion s'expliquerait mieux en faisant appel à la théorie de la peroxydation ; ils admettaient également une propagation de la combustion par un mécanisme en chaîne où les porteurs de chaîne étaient les radicaux OH et $R-CH_3$; l'oxydrique OH serait formé initialement par l'oxydation d'une aldéhyde ; pour le méthane par exemple, on aurait d'abord :



et la chaîne se poursuivrait par :



Nous n'insisterons pas davantage ; la complexité du peu que nous en avons dit suffit à montrer la difficulté du problème. En ce point de notre exposé, nous ne chercherons même pas à prendre parti pour les uns ou les autres. Toujours est-il que lorsque vers 1935, les physiciens introduisirent leurs méthodes dans l'observation des flammes, ces ébauches d'explications reçurent l'une et l'autre d'excellents encouragements.

Pour interpréter les divers phénomènes de la combustion, les chimistes avaient été conduits à imaginer l'existence d'associations atomiques ou moléculaires se jouant des notions fondamentales parfaitement acquises de la valence des éléments et principalement de la tétravalence du carbone ; d'admettre, par exemple, des combinaisons comme OH, CH, CH_2 , HCO, etc... Or, en appliquant les résultats de l'analyse à l'interprétation des spectres simples de bandes données par certaines flammes, les physiciens démontrèrent avec certitude l'existence dans celles-ci de produits tels que C_2 , CH, CN, NH, OH, CCl, IO, BrO, CS, etc...

Cette certitude ne s'étendait qu'à des combinaisons diatomiques et pas au delà, car on ne sait pas encore reconnaître par leur émission des associations triatomiques ; mais la porte demeurerait ouverte. Cela suffisait à donner une nouvelle impulsion à l'intelligence de ceux que préoccupait la connaissance profonde de ces phénomènes naturels.

En fait, à l'heure actuelle, le nombre de radicaux libres ainsi identifiés dans les flammes, une trentaine, est tel qu'il est nécessaire d'en tenir registre (9). Il en reste d'autres encore à trouver ; nous y avons apporté notre contribution (10).

Cependant, grande est notre surprise de constater que dans la plupart des schémas qui ont été

proposés même pour expliquer la combustion de produits très simples, il n'a pas été tenu compte des produits que le spectrographe discerne, qui ont par conséquent une existence aussi indubitable que de l'oxygène que l'on peut mettre en bouteille et qui jouent donc un rôle dans la combustion.

La conception du rôle tenu par les radicaux libres était par conséquent excellente ; en tant qu'idée, l'apport était précieux. Mais les possibilités suggérées par les chimistes d'une part, des constatations faites par les physiciens d'autre part, leurs interférences mutuelles enfin, étaient trop voisines dans le temps (à peine une dizaine d'années) pour qu'elles aient pu se corriger mutuellement ; leurs découvertes successives, si elles amenaient certains éléments nouveaux, autrefois à l'état d'hypothèses, dans la compréhension du mécanisme de la flamme, n'apportent cependant aucune preuve nouvelle pour l'une ou l'autre des théories que nous avons brièvement rappelées. La seule preuve évidente qu'elles aient montrée est qu'en fait, ces phénomènes sont plus complexes que l'on ne les avait imaginés de prime abord et pourraient, au besoin, être tout autres que ce qu'on les a déjà vus jusqu'à présent.

Nous en montrerons l'évidence à la fin du prochain chapitre et seules de nouvelles recherches entreprises avec tout l'arsenal des moyens d'investigations que nous possédons nous permettront d'en triompher.

CHAPITRE I

Le radical ClO dans les flammes. Du mécanisme de la combustion du chlorure de méthyle.

En 1937, VAIDYA (11) avait attribué à BrO et IO deux systèmes de bandes dont il avait constaté la présence dans les flammes de bromure et d'iodure de méthyle.

En 1938 (12), revenant sur ce problème dans une communication à l'Académie Indienne des Sciences, il avait donné une analyse approfondie du système de bandes donné par la flamme de l'iodure de méthyle et caractérisé son émetteur comme étant IO.

Plus récemment, COLEMAN et GAYDON (13) ont fait une étude complète des bandes signalées par VAIDYA dans la flamme du bromure de méthyle. Leurs investigations ont porté sur des flammes variées, en particulier sur celle d'hydrogène brûlant dans un mélange d'oxygène et de vapeurs de brome. Leur analyse et le schéma

vibrationnel provisoire dans lequel ils rangent les divers nombres d'onde des têtes de bandes qu'ils ont déterminées, prouvent que l'on a bien affaire à un émetteur diatomique et que celui-ci ne peut être que BrO.

Il était alors naturel de penser que par analogie avec IO et BrO, devait exister le radical ClO.

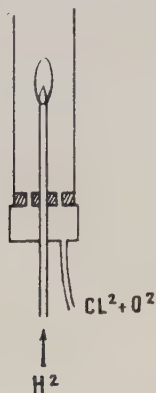


FIG. 1.

Or, depuis une ancienne publication d'UREY et BATES (14) signalant l'apparition de nouvelles bandes quand on ajoute du chlore à de l'hydrogène brûlant dans de l'oxygène, système qu'ils pensent être dû à ClO, mais dont ils ne donnent même pas les longueurs d'onde approximatives, il ne semble pas qu'il y ait de publications concernant l'existence de ce radical.

Nous avons donc repris ce travail et essayé de déceler le radical ClO en utilisant un brûleur identique à celui que COLEMAN et GAYDON ont

d'environ 3 cm de diamètre. Un ensemble de débitmètres complète le dispositif et permet de régler les débits. Une lentille de quartz L renforcée par un miroir M permettent (fig. 2) l'observation du rayonnement de la flamme par un spectrographe.

Plusieurs possibilités ont été essayées : mélange d'hydrogène et de chlore arrivant par le tube central et brûlant dans un courant d'air ou d'oxygène ; mélange d'oxyde de carbone et de chlore ou d'une combinaison hydrocarbonnée chlorée brûlant dans de l'oxygène, etc..., nous nous sommes arrêté à la solution donnant les bandes cherchées avec le maximum de netteté ; ce que nous avons obtenu avec une flamme d'hydrogène brûlant dans une atmosphère d'oxygène mélangé à du chlore dans la proportion de 30 % environ.

Dans ces conditions, on obtient une flamme bleu lilas dont le spectre contient entre 3500 et 4500 Å toute une série de bandes dont les multiples circonstances de formation d'une part et d'autre part l'analogie avec les systèmes BrO et IO est telle que l'on peut par conséquent les considérer comme étant celles du radical ClO.

Ces bandes qui sont superposées à un fond continu assez intense, sont dégradées vers le rouge et paraissent posséder une structure vibrationnelle assez simple.

Malheureusement, les têtes de ces bandes ne sont pas très bien définies et sont masquées par les bandes assez fortes du radical OH qui rendent leur détermination, par rapport aux raies de l'arc au fer, assez difficile de même que leur analyse.

Ce résultat ne peut même pas être amélioré

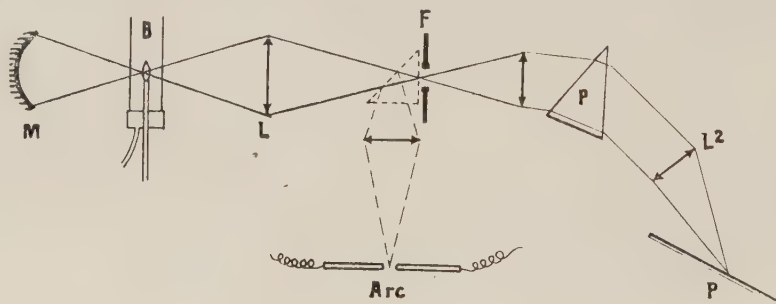


FIG. 2.

mis en œuvre pour l'étude des bandes de BrO et qui est représenté par la fig. 1. Le carburant brûle à la partie supérieure d'un tube de quartz central d'environ 6 mm de diamètre, au sein de l'atmosphère du comburant amené à la base d'un deuxième tube de quartz coaxial au premier et

avec un spectrographe du type Littrow donnant une très bonne dispersion d'environ 5 Å/mm et avec des plaques très contrastées.

Même avec cet instrument, la complexité de chaque bande ne permet pas d'observer l'effet isotopique du chlore.

La plaque avec laquelle nous avons fait nos mesures utilise la dispersion, plus faible que celle du Littrow, d'un Zeiss Ikon ϕ 24; nous avons pu déterminer une vingtaine de bandes dont les valeurs figurent dans le tableau I.

Une valeur approximative de l'intensité de chacune a été appréciée à l'œil et indiquée dans ce tableau.

TABLEAU I

EN Å							
4502	± 4	22206	2	3991	± 2	25049	8
4459	± 2	22420	3	3957	± 2	25265	7
4417	± 3	22633	3	3874	± 2	25806	10
4417	± 3	22633	3	3874	± 2	25806	10
4373	± 3	22861	3	3841	± 2	26027	9
4335	± 5	23062	1	3761	± 2	26581	7
4283	± 2	23341	7	3729,5	± 2	26805	6
4241	± 2	23573	5	3652,5	± 3	27371	3
4154	± 2	24066	4	3625	± 3	27578	2
4114	± 2	24300	9	3587	± 5	27871	1
4078	± 2	24515	6				

Nos mesures sont précises à 2 Å près dans la plupart des cas, mais dans quelques-uns particulièrement difficiles, il y a une possibilité d'erreur de ± 5 Å. Les nombres d'ondes de ces bandes ont pu être groupés en un schéma vibrationnel provisoire (diagramme I).

Il n'y a donc aucun doute possible que l'émetteur de ces bandes ne soit le radical diatomique ClO. On sait que, dans ces conditions, les nombres d'ondes des bandes du système doivent être donnés par une formule du type :

$$\nu = E'_e - E'_c + \nu' \omega' - \nu'' \omega'' + \nu'^2 x' \omega' - \nu''^2 x'' \omega'' \dots$$

ou ω' et ω'' sont précisément les valeurs des intervalles du schéma caractéristique des nombres d'ondes.

Celui-ci donne pour ω' la valeur 550 cm^{-1} et pour ω'' des valeurs décroissant de 780 à 700 cm^{-1} . Ceci nous prouve qu'il n'est pas possible d'assigner pour l'instant une valeur définie à ν'' ; d'où le terme de provisoire que nous avons donné à ce schéma vibrationnel; la répartition des intensités, suivant une parabole ouverte de Franck CONDON, nous incite cependant à penser que la valeur de x doit se placer aux environs de 3, ce qui conduirait à un intervalle ω'' légèrement supérieur à 800 cm^{-1} .

Nous allons appliquer ces nouvelles connaissances à l'examen des spectres de la flamme de chlorure de méthyle qui avait été faite assez succinctement jusqu'ici et de façon toujours incomplète (20).

Seul le chlorure de méthyle brûle avec une flamme fuligineuse; pour obtenir une combustion complète permettant une observation spectroscopique correcte de l'émission des divers

DIAGRAMME I

ν'	0	1	2	3	4
ν''					
$\nu + 0 \dots \dots \dots$	27578				
	773				
$\nu + 1 \dots \dots \dots$	26805	566	27371		
	778		790		
$\nu + 2 \dots \dots \dots$	26027	554	26581		
	762		775		
$\nu + 3 \dots \dots \dots$	25265	541	25806		
	750		757		
$\nu + 4 \dots \dots \dots$	24515	544	25049		
			749		
$\nu + 5 \dots \dots \dots$			24300		
			727		
$\nu + 6 \dots \dots \dots$		23573	493	24066	
		712		725	
$\nu + 7 \dots \dots \dots$		22861	480	23341	
				708	
$\nu + 8 \dots \dots \dots$			22633	424	23062
					642
$\nu + 9 \dots \dots \dots$					22420
$\nu + 10 \dots \dots \dots$					22206

radicaux libres qui peuvent intervenir dans le mécanisme de la flamme, il faut brûler un mélange préalable d'oxygène et de carburant. Ce mélange est envoyé dans un premier tube de quartz de 5 à 7 mm de diamètre intérieur à l'extrémité duquel on l'enflamme.

Si aucune précaution n'était prise le mélange brûlerait complètement au contact de l'air extérieur comme dans un Bunsen ordinaire en se séparant en deux parties distinctes : d'une part un cône intérieur dans lequel s'effectuerait une première partie de la combustion entre le carburant et l'oxygène qu'on lui a mélangé, et d'autre part, un cône externe dans lequel brûleraient au contact de l'air extérieur le ou les gaz combustibles résultant de la première partie de la réaction.

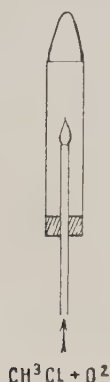


FIG. 3.

Pour faciliter l'étude du système, on peut déjà séparer ces deux groupes de combustion en entourant le premier tube d'un second, coaxial au premier, qui isole la première flamme et les produits auxquels elle donne lieu de l'air extérieur. Ceux-ci s'enflamment à la sortie de ce séparateur (fig. 3) et brûlent alors au contact de l'air. Des débitmètres permettent le contrôle des débits d'oxygène et de chlorure de méthyle respectivement empruntés à des récipients dans lesquels ils se trouvent comprimés.

Les deux parties de la flamme ont des allures très différentes l'une de l'autre ; le cône intérieur est relativement lumineux et sa couleur est d'un bleu beaucoup moins intense que celle du cône interne. Pour un spectrographe et une ouverture de fente déterminée, la durée de pose pour le cône extérieur est de 20 à 25 fois plus longue pour le cône externe que pour le cône interne. Aussi, deux spectrographes ont-ils été utilisés dans ces observations : un petit instrument de très grande ouverture (F : 4) mais de faible

définition qui nous a surtout servi à explorer les diverses zones de la flamme et à dégrossir l'étude du phénomène brut ; et le même spectrographe que précédemment Zeiss Ikon 24 d'ouverture beaucoup plus faible mais de bonne définition.

Dans chacun des cas, le montage optique est identique à celui de la figure 2 à l'exception près de la suppression du miroir M qui, s'il double le flux lumineux pénétrant dans le spectrographe présente ici l'inconvénient de donner de la flamme une image renversée dans son propre plan et par conséquent risque de superposer les spectres de deux parties différentes de la flamme.

Les résultats obtenus sont les suivants (19) :

a) le cône intérieur contient principalement les groupements C_2 (4.737 Å, 5.165 Å et 5.635 Å) CH (4.135 Å, 3.900 Å et 3.143 Å) et OH (3.064 Å et 2.811 Å). L'émission des deux premiers, surtout le radical CH est très intense ; il apparaît également les raies du radical CCl aux environs de 2.800 Å ;

b) juste au-dessus du cône interne, dans le cône externe de couleur bleu lilas, n'apparaissent plus intensément que les bandes du radical OH . Un fond continu caractéristique de la réaction :



commence à apparaître et s'accuse de plus en plus au fur et à mesure que l'on s'éloigne du cône intérieur. L'examen de la plaque révèle également l'existence dans cette portion de la flamme des bandes de ClO dont nous avons donné le détail au début du chapitre ;

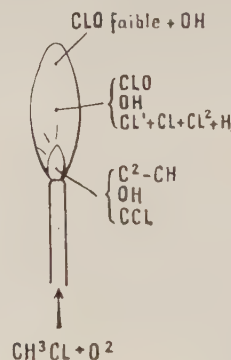


FIG. 4.

c) l'intensité des bandes de ClO diminue quand on s'éloigne du cône intérieur à l'inverse de celle du fond continu pour devenir imperceptible à la limite.

On ne décèle plus alors que les bandes du radical OH et le spectre de l'oxyde de carbone que

l'on voit d'ailleurs brûler à l'œil dans le cône externe.

Tous ces renseignements peuvent être rapidement schématisés par la fig. 4.

Tels sont les résultats que nous apporte l'examen spectroscopique de la flamme : « en bloc » la certitude absolue que tous ces radicaux libres sont présents dans la flamme, donc qu'ils interviennent d'une façon où d'une autre dans la zone où on les a localisés, dans le mécanisme de la combustion.

Mais ce sur quoi jusqu'à présent aucun renseignement n'a été apporté, c'est comment ils interviennent ? et dans quel ordre ? Autrement dit de quelles réactions proviennent-ils ? et quelles réactions déclenchent-ils ? Ce sont les réponses à ces questions qui nous permettront d'édifier un mécanisme de combustion donnant quelques satisfactions à l'esprit et se basant sur des faits proprement expérimentaux.

La question se pose pour tous les phénomènes de combustion lente ou rapide, quels qu'ils soient, et d'une façon générale pour toutes les réactions en phase gazeuse et cela avec la même acuité.

Nous apercevrons quelques-unes des réponses dans le chapitre suivant et nous reviendrons alors sur ce problème.

CHAPITRE II

La combustion du cyanogène. De quelques mécanismes réactionnels impliquant certains radicaux libres tels que : C_2 , CH, NH, CCl et CN.

Parmi les problèmes que nous avons posés dans les dernières lignes du chapitre précédent, il en est un dont l'importance est considérable puisque sa solution intervient chaque fois qu'il s'agit de mettre en équation le mécanisme de la combustion d'un hydrocarbure.

Quel que soit celui-ci en effet, l'étude du spectre de la flamme qu'il donne en brûlant avec un corps oxygéné quelconque permet de mettre en évidence les radicaux C_2 et CH.

Quand nous constituerons un schéma réactionnel, faudra-t-il donc faire dériver les radicaux C_2 des radicaux CH suivant une réaction comme :



ou au contraire faudra-t-il faire préexister les radicaux C_2 aux radicaux CH ?

L'étude de la flamme d'un composé ne nous donnant que le radical C_2 sans l'autre nous per-

mettrait de résoudre au moins partiellement le problème.

Il suffisait d'ajouter à la flamme de ce composé à l'état pur, soit de l'hydrogène, soit un corps hydrogéné et de constater sur la plaque du spectrographe la présence où l'absence des raies du radical CH. Après avoir essayé sans succès sur le sous-oxyde de carbone C_3O_2 (15) dont le spectre n'est pas connu, mais où nous avons forte chance de prévoir l'existence des raies du radical C_2 , sans bien entendu celles de CH, nous avons opéré avec du cyanogène C_2N_2 qui nous a permis d'arriver au même résultat.

Mieux, élargissant même le problème que nous avons posé dans les premières lignes, nous avons étendu par une étude systématique de l'action de quelques gaz appropriés le domaine de notre connaissance à quelques autres réactions entre radicaux libres.

Comme nous le verrons quantitativement par la suite, la luminosité d'une flamme de cyanogène varie considérablement par l'addition de gaz étrangers. Ce fait avait déjà été constaté par TEWADA (16) dans les explosions de cyanogène et d'air par addition d'hydrogène sec ou d'humidité ; mais il n'avait fait l'objet d'aucune explication.

En étudiant systématiquement et simultanément la luminosité de la flamme et les spectres de diffusion obtenus soit avec du cyanogène pur, soit lorsqu'on lui ajoute des proportions croissantes de certain gaz, nous avons pu en déduire un mécanisme de combustion du cyanogène. Nous nous expliquerons plus loin sur la logique qui nous y a conduit.

1) Préparation du cyanogène.

La pyrogénéation à 600° du cyanure de mercure fournit, contrairement à d'autres méthodes, un gaz spectrographiquement pur. On le stocke dans une vessie en caoutchouc d'une cinquantaine de litres.

2) Montage expérimental pour l'étude de la flamme.

Quand on veut utiliser le cyanogène, on charge ce réservoir élastique d'une planche supportant un poids d'une quarantaine de kgs, ce qui permet d'obtenir une pression de gaz à la sortie de la vessie, pratiquement constante pendant toute la durée de l'évacuation du gaz.

Celui-ci passe d'abord dans un débitmètre qui permet d'en contrôler le débit (fig. 5), puis est

soigneusement desséché sur l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique.

Avant d'être enflammé dans un brûleur identique à celui de la fig. 1, il peut être ou non mélangé à un autre gaz dont le débit peut être également contrôlé.

à couche d'arrêt placée à distance invariable de la flamme est reliée à un galvanomètre à shunt variable, traduit en variation d'intensité électrique les variations correspondantes de flux lumineux qu'elle reçoit et, en définitive, en déviation d'un spot sur une échelle graduée.

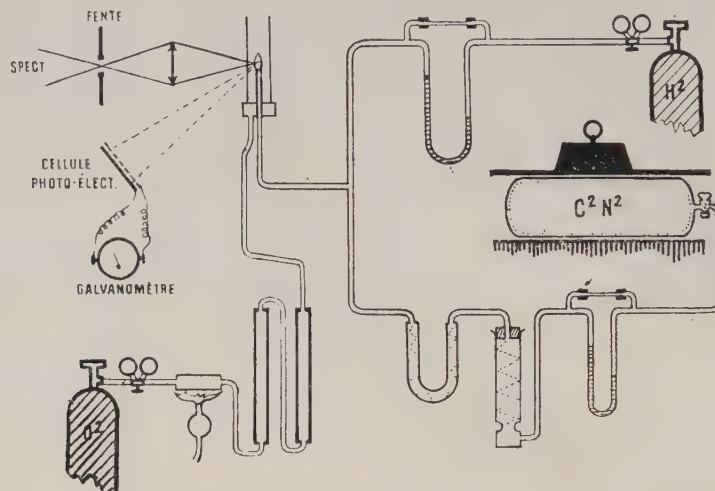


FIG. 5.

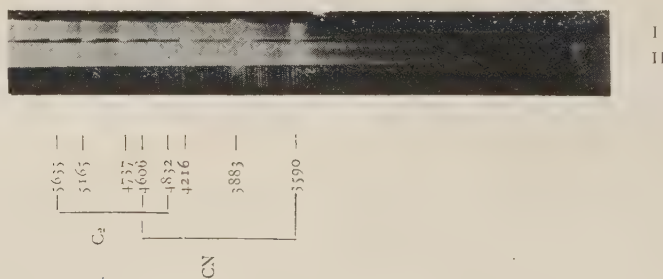
Il faut dans ces expériences soigneusement purifier l'oxygène commercial que l'on utilise de l'hydrogène qu'il peut contenir. On y parvient en faisant d'abord passer le gaz que l'on utilise dans un tube de quartz contenant un fil de platine porté au rouge et en condensant dans des colonnes desséchantes à anhydride phosphorique l'eau qui a pu se former.

De la flamme du brûleur, une lentille L donne

3) Résultats.

a) Seul le cyanogène donne un spectre relativement simple, ne donnant que les bandes de Swan du radical C_2 et celles du radical CN ($3.590 \text{ \AA} - 3.883 \text{ \AA} - 4.126 \text{ \AA}$ et $4.600 \text{ \AA}$).

Ces quatre bandes se détachent sur un fond continu correspondant à l'émission du carbone (spectre A, I).



Spectre A.

une image sur la fente du spectrographe comme dans les autres montages vus précédemment. Enfin, pour suivre quantitativement les variations de la luminosité de la flamme, une cellule

La flamme est alors très lumineuse, d'un blanc intense et d'un éclat très difficile à soutenir visuellement et comparable à celui de l'arc électrique.

Nous désignerons dans ce qui va suivre par 100 son intensité lumineuse exprimée en une unité arbitraire pour un débit déterminé de cyanogène.

L'expérience montre en fait que non seulement l'hydrogène et l'humidité, mais encore le chlore, le brome, l'iode, l'ammoniac agissent considérablement sur la brillance de la flamme.

Ajoutons par exemple au débit précédent de cyanogène des quantités lentement croissantes de chlore. La luminosité de la flamme décroît très rapidement en devenant rouge jaunâtre.

tive de l'émission de chaque radical en fonction de la variable : concentration en chlore, va nous donner d'autres renseignements.

Traçons sur le même diagramme (diagr. II) ces diverses fluctuations d'intensité relative en adoptant comme unité arbitraire pour chaque radical sa valeur maximum.

1^{re} constatation : les courbes correspondant aux variations d'intensité du radical C_2 et à celle du fond continu que l'on obtient comme enveloppe de l'enregistrement au microphotomètre des spectres obtenus (diagr. III) sont pratique-

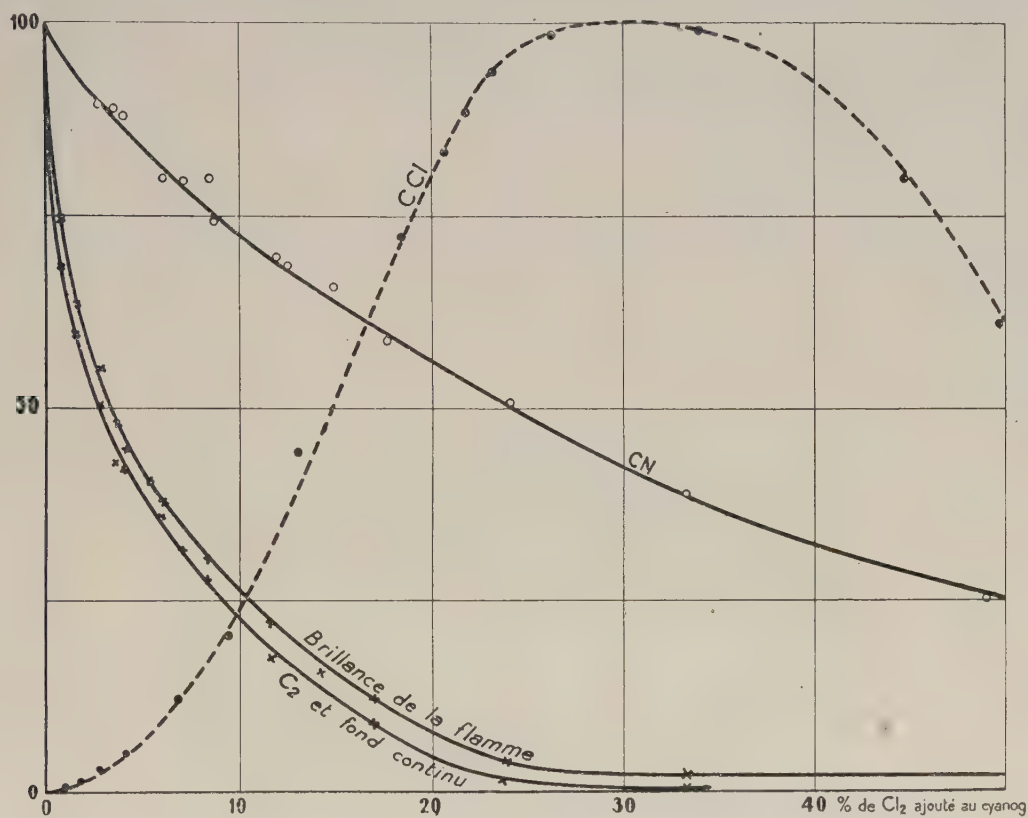
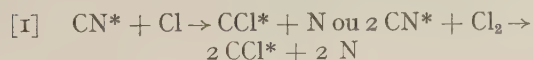


Diagramme II.

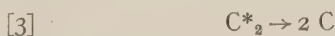
Simultanément, l'analyse spectrale de la flamme ainsi obtenue fait apparaître les bandes du radical CCl (spectre A, II). Pour expliquer ce phénomène, nous sommes donc conduits à admettre l'éventualité de réactions telles que (49) :



Par ailleurs, l'étude des variations de la brillance totale de la flamme et de l'intensité rela-

ment confondues aux erreurs expérimentales près.

Ceci est une preuve évidente de la réaction :



(avec émission continue du carbone qui brûle).

2^e constatation : la variation de la brillance totale de la flamme mesurée au moyen de la cellule est une fonction décroissante du pourcentage de chlore ajouté, au même titre que les fluctuations de l'intensité des radicaux C_2 et CN . Toutefois, ces trois courbes sont parfaitement

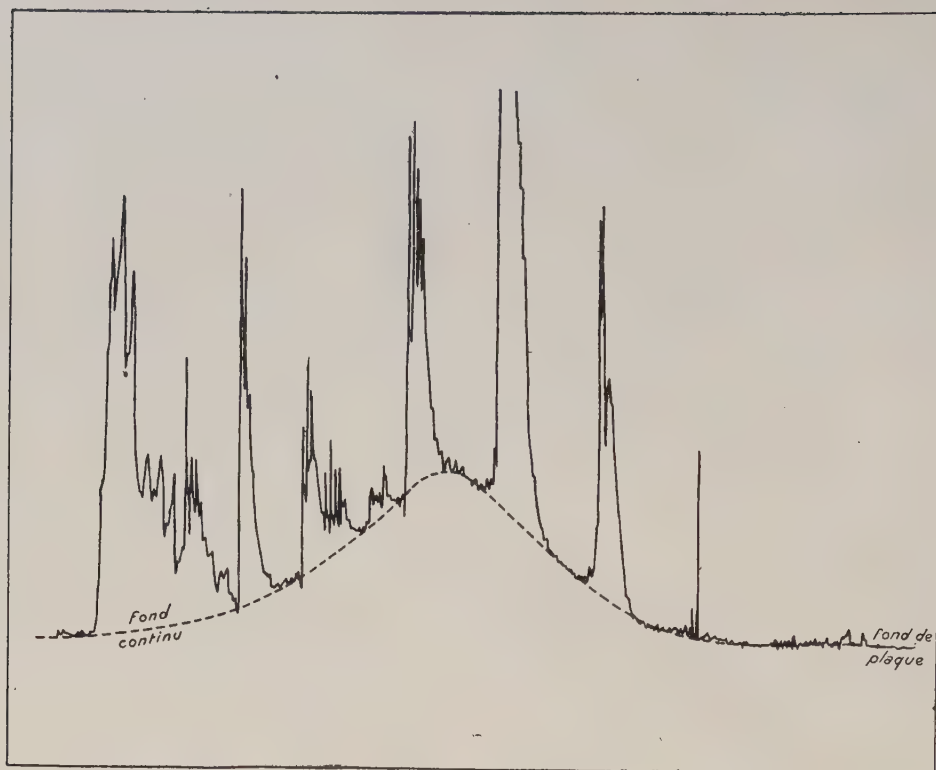
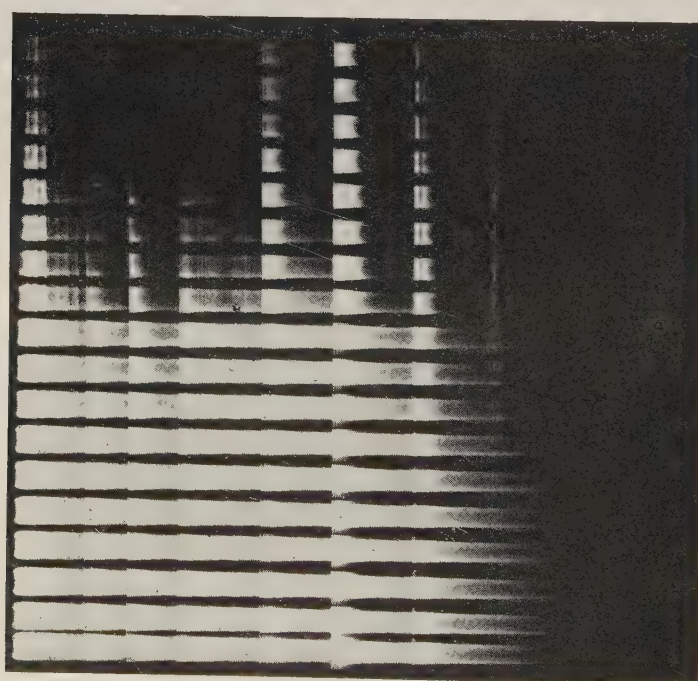


Diagramme III.



5635	5165	4737	4606	4382	4315	4216	5883	4390	3360	3370	4095
Ca		CH		N					HN		OH

Spectre B.

distinctes et pour chaque valeur du pourcentage de chlore ajouté, l'émission du radical CN est toujours plus importante que celle du radical C_2 . Ceci conduit à penser qu'il existerait une relation étroite entre ces deux radicaux, sous la forme d'une antériorité d'existence du radical CN par rapport au radical C_2 ; mais le fait que l'émission du radical C_2 disparaisse bien avant celle du radical CN, si elle apparaît comme une conclusion logique de la réaction



dans le cas où celle-ci existerait vraiment, ne sau-

d'affirmatif ou de négatif quant à la réaction [1].

b) Avec l'hydrogène, le phénomène est le même; la brillance de la flamme diminue rapidement et de façon considérable pour de petites additions de ce gaz. En même temps elle devient rougeâtre.

L'étude des spectres obtenus (spectre B et diagramme IV) met en évidence outre les bandes de SWAN et du radical CN, les bandes des radicaux CH, NH et OH.

Pour interpréter la diminution d'intensité des premières et l'apparition des secondes, nous sommes obligés d'admettre (48) :

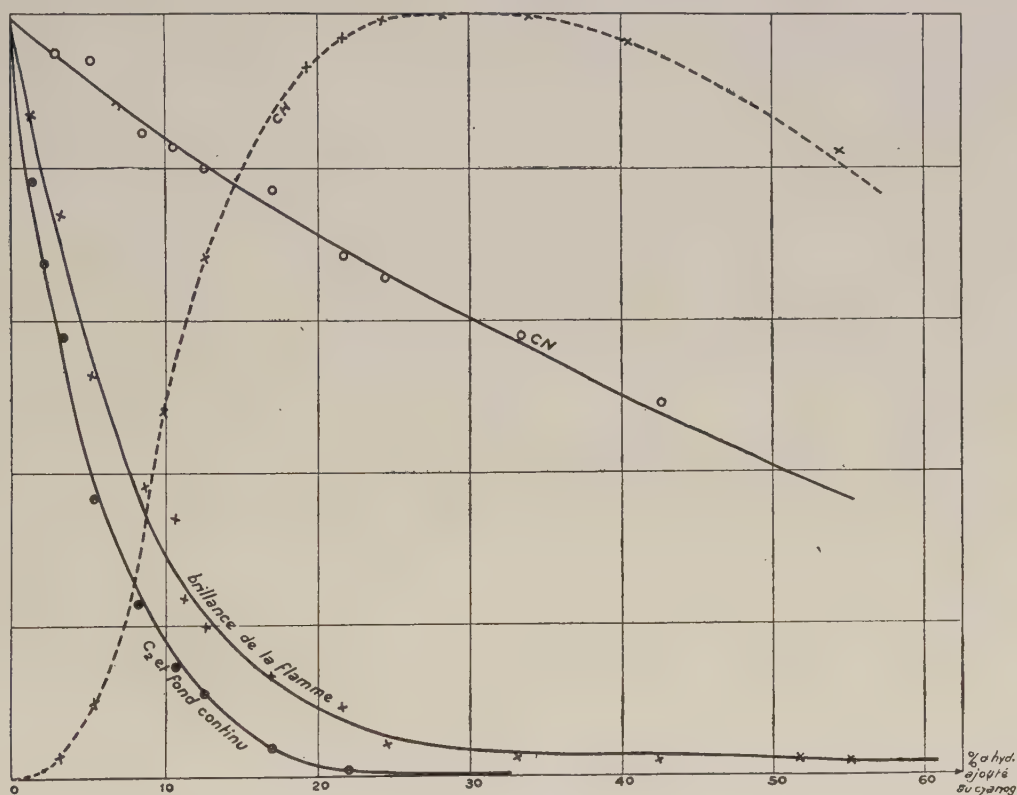
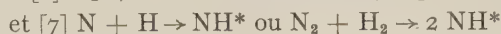
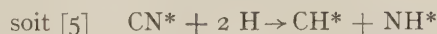


Diagramme IV.

rait être considéré comme une véritable preuve positive; tout au plus peut-elle être regardée comme une présomption favorable.

Par contre, la décroissance simultanée de la brillance totale de la flamme et de l'intensité des bandes de SWAN nous permet de conclure à l'existence de la réaction [2] et à admettre que la luminosité de la flamme est surtout due à la réaction [3] et à la combustion des atomes de carbone ainsi libérés.

On ne peut cependant à ce stade rien conclure



Il est intéressant de constater que, dans ce cas, les variations de l'intensité d'émission des radicaux CH et NH sont parallèles et ont des valeurs proportionnelles pour chaque pourcentage d'hydrogène ajouté au cyanogène; c'est ce

que signifie la superposition des courbes correspondant aux fluctuations de l'intensité des bandes des radicaux CH et NH.

En fait, ceci est une preuve aussi bien des réactions [5] d'une part, ou des réactions [6] et [7] groupées d'autre part, que d'une juxtaposition de ces deux sortes de réactions. Mais, si nous admettons cette suite d'équations, il faut accepter qu'indépendamment de la réaction [5] le radical CN puisse se décomposer suivant la réaction [4] déjà citée :



et qu'azote et carbone ainsi libérés se combinent quantitativement à l'hydrogène suivant [6] et [7]. Sans cela, il n'y aurait pas possibilité d'une évolution parallèle de l'émission de chacun de ces radicaux. Il faut aussi remarquer comme dans le cas du chlore, que la courbe représentant les variations de l'intensité d'une bande du radical C_2 est toujours au-dessous de celle du radical CN.

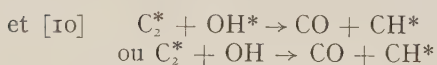
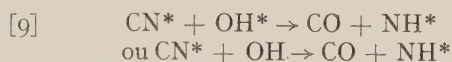
La même remarque que précédemment s'impose, mais dans ce cas également, quoiqu'il y ait une présomption favorable quant à l'existence de la réaction [4], il n'est cependant pas possible de conclure affirmativement à son évidence, ce qui précède ne constituant que des preuves négatives.

c) Le barbotage du cyanogène dans l'eau provoque les mêmes affaiblissements de luminosité de la flamme et l'étude du spectre ainsi obtenu avec le cyanogène ainsi humidifié est identique à celui que l'on obtient avec l'hydrogène.

Pour interpréter ce phénomène, nous sommes contraints d'accepter deux nouvelles réactions, conséquences de la dissociation de l'eau suivant :



Ces réactions sont :



Chacune des secondes de ces réactions nous paraissent plus vraisemblables que les premières, car elles nécessitent une énergie d'activation moindre.

d) L'action de l'oxyde azotique NO est toute différente des autres. Non seulement le bioxyde d'azote est entièrement dissocié en ses constituants dans la flamme car aucune vapeur rutilante n'apparaît, mais de plus la luminosité de la flamme n'en est que fort peu affectée.

Si on compare en effet sur le même diagramme (diagr. V) la brillance de la flamme pour des additions comparables d'hydrogène et de bioxyde d'azote par exemple, on constate que dans le premier cas, elle n'est plus que 2 % de celle du cyanogène pur alors que dans le second, la luminosité est encore les 89 % de celle du cyanogène pur.

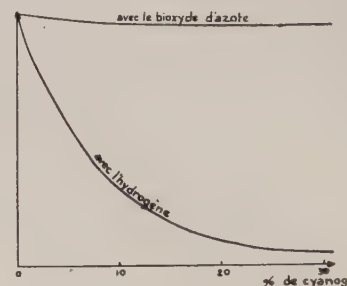


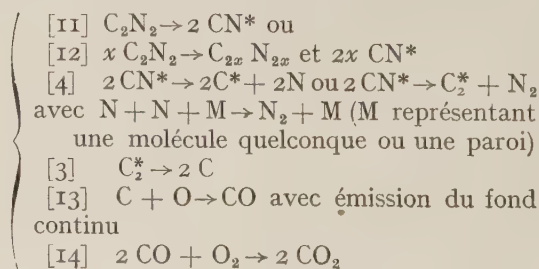
Diagramme V.

Si on augmente la concentration en oxyde azotique, celui-ci en arrive à jouer le rôle de comburant et la vitesse de déflagration augmentant, la flamme « rentre ». 30 % est donc une limite qu'avec le brûleur utilisé nous n'avons pu dépasser. La décroissance très faible de la luminosité est due à l'énergie moindre fournie aux atomes de carbone puisqu'une partie de celle-ci se trouve consommée par la dissociation de NO en ses éléments. L'examen des spectres obtenus même avec la concentration maximum possible en bioxyde d'azote montre qu'il n'y a aucun changement dans l'intensité relative des raies des radicaux C_2 et CN, ni apparition de systèmes nouveaux. Ceci prouve l'impossibilité de la réaction



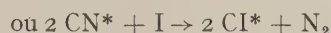
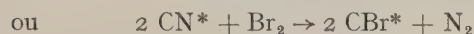
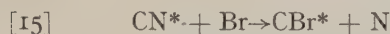
et nous amène donc à conclure à l'antériorité d'existence du radical CN sur le radical C_2 , c'est-à-dire à la réaction [4].

e) L'ensemble de ces faits nous conduit donc à adopter comme mécanisme de combustion du cyanogène C_2N_2 dans l'oxygène, la succession chronologique des opérations suivantes :



où la dernière [14] n'est qu'un rappel d'un mécanisme très complexe et encore peu connu qui finit par donner de l'anhydride carbonique.

f) Aucune idée nouvelle n'est apportée par les autres faits expérimentaux, si ce n'est qu'ils conduisent à admettre l'hypothèse de l'existence de deux autres nouveaux radicaux libres, inconnus jusqu'ici CBr et CI. Nous avons en effet repris avec le brome et l'iode les expériences que nous avions faites pour le cyanogène avec le chlore ; ces deux derniers éléments étant soit liquides, soit solides, il a été nécessaire pour obtenir des entraînements suffisants de brome et d'iode et éviter leur dépôt sur les parois du tube intérieur de quartz de la figure 1 de chauffer celui-ci au moyen d'une résistance chauffante placée autour du premier tube. Comme avec le chlore, la luminosité de la flamme disparaît à peu près complètement, probablement par suite des réactions.



Celles-ci découlent des équations [1] et [2], précédemment écrites, par analogie avec le chlore, des conséquences produites par l'addition au cyanogène de brome ou d'iode gazeux.

4) Conclusion.

Cette étude nous a permis d'aboutir à l'édification d'un mécanisme cinétique provisoire de la combustion du cyanogène dans l'oxygène. Ce schéma aura peut-être un jour à être complété par l'insertion dans les équations que nous avons données d'autres radicaux que l'on aura appris à connaître ! Du moins aura-t-il eu le mérite de ne faire appel qu'à des faits proprement expérimentaux.

Chemin faisant, nous avons pu entrevoir le mécanisme de certaines réactions mettant en jeu des radicaux comme C₂, CH et OH. Ces transformations sont particulièrement importantes pour la compréhension de la cinétique de combustion de tous les hydrocarbures ; ces réactions n'en excluent naturellement pas d'autres ; nous ne saurions en effet prétendre que ce sont là les seules réactions qui peuvent donner naissance par exemple aux radicaux CH, NH, CCl, etc... Certaines ont l'évidence indiscutable que leur apporte la démonstration spectroscopique ; c'est le cas pour la plupart.

Seules les réactions [1] et [5] peuvent encore bénéficier d'un très léger doute, au cas où la réaction [4] affecterait la totalité des radicaux CN, sans leur laisser la possibilité de se combiner directement au chlore ou à l'hydrogène ; mais ceci paraît peu vraisemblable étant donné que la réaction [9] est parfaitement démontrée.

Toutefois, l'ensemble de ces schémas contribue néanmoins à lever une partie des doutes qui pèsent sur la réactivité de ces radicaux libres et leurs origines possibles.

DEUXIÈME PARTIE

INTRODUCTION

Dans la première partie de cet exposé, nous nous sommes principalement arrêté à un aspect général des problèmes de la combustion.

Cessant maintenant d'envisager ces questions du point de vue de la chimie des réactions entre radicaux libres, nous allons consacrer la deuxième partie de ce travail à l'étude d'un domaine plus particulier que le premier, celui des conditions d'inflammation d'un mélange gazeux combustible.

On sait en effet qu'il n'est pas possible d'enflammer toutes les concentrations réalisables d'un comburant, air ou oxygène, par exemple, avec un carburant quelconque.

Pour qu'on puisse le faire et que la flamme se propage, il faut que le mélange à une température donnée ne soit ni trop riche, ni trop pauvre en combustible, c'est-à-dire que sa concentration évaluée en produit inflammable soit comprise entre deux pourcentages extrêmes que l'on appelle limites d'inflammabilité du mélange.

Un très grand nombre d'études ont déjà été faites sur ce sujet mettant en évidence les principaux facteurs dont dépendait ce phénomène : dimensions et nature du récipient dans lequel s'effectuaient les essais, température des gaz au moment de l'inflammation, moyens utilisés pour la mise de feu, etc... L'intervention de ces éléments apportait au fond la justification des idées qui considéraient la propagation d'une flamme

comme un phénomène purement thermique. Mais on s'aperçut bientôt dans un domaine voisin de celui que nous allons étudier, dans les réactions lentes en phase gazeuse, l'oxydation lente en particulier, que des facteurs, comme des gaz inertes par exemple, intervenaient dans la vitesse de réaction, sans qu'on puisse expliquer leur action par l'intervention seule de leurs constantes thermiques.

Il fallait admettre que ces molécules, cependant sans aucun rapport direct avec la transformation étudiée, intervenaient dans un mécanisme de réactions en chaîne (52) où elles étaient directement engagées. Il était intéressant de voir quel pouvait être l'effet de ces théories sur les phénomènes de combustion et plus particulièrement sur les limites d'inflammabilité d'un mélange. C'est dans ce but que nous avons entrepris nos recherches.

recte des faits que nous avons exposés dans la première partie.

D'autre résultats, au contraire, bien qu'on ne puisse les justifier par une interprétation aussi précise, laissent prévoir la possibilité d'une généralisation de l'existence des réactions entre radicaux libres. Des changements dans le mécanisme de la combustion, imputables à la présence de certains produits, même en quantités minimales, permettraient d'interpréter les fluctuations que nous avons constatées.

Avant d'aborder à proprement parler l'étude et la discussion de nos résultats, nous commencerons par la description d'un appareil que nous avons mis au point et servant à l'étude des limites d'inflammabilité.

La détermination d'une limite est la recherche d'un pourcentage d'un mélange en carburant servant de démarcation à deux zones : l'une dans

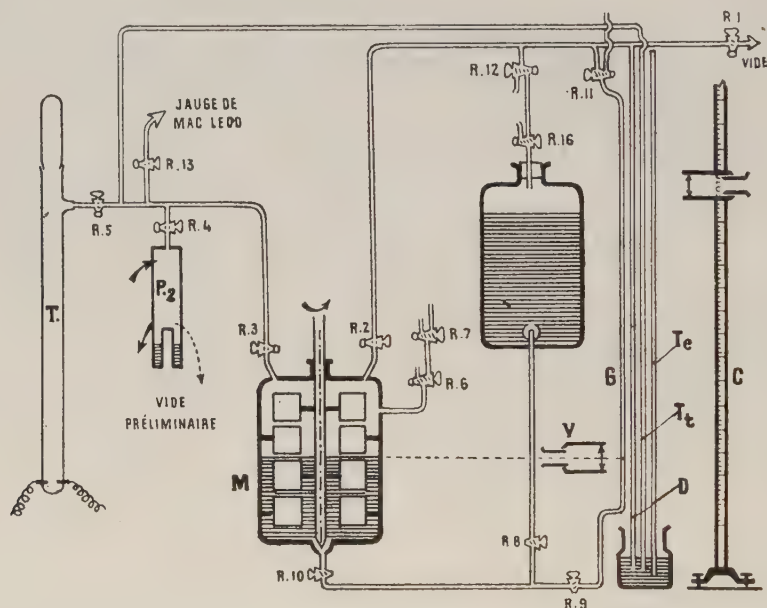


FIG. 6.

Il est évident *à priori* que nous aurions pu présenter ce travail comme une partie complètement indépendante de celle que nous avons déjà traitée; en fait nous nous rendrons bientôt compte que ce que nous avons déjà pu écrire apporte dans certains cas l'explication de l'influence de certains facteurs, comme l'humidité par exemple.

Par certains de leurs points de vue, quelques-unes des expériences que nous allons décrire se présentent donc comme une conséquence indi-

laquelle il est possible d'enflammer le mélange, l'autre dans laquelle on ne le peut pas. La méthode expérimentale à suivre consiste donc à soumettre aux essais d'inflammabilité des mélanges homogènes et de composition connue jusqu'à ce que deux essais correspondants à des concentrations voisines, donnent des résultats contraires.

La moyenne de ces deux concentrations, quand elles sont peu différentes l'une de l'autre, peut être prise comme valeur d'une limite d'inflammabilité.

Deux méthodes pouvaient être utilisées pour caractériser un mélange : soit l'analyse, soit la synthèse. Après de multiples essais, la synthèse des mélanges a été préférée à leur analyse. La méthode est plus longue mais offre le sérieux avantage de donner des résultats beaucoup

mélange dont on veut étudier l'inflammabilité pour que l'homogénéisation se fasse d'elle-même. L'expérience prouve au contraire que le premier des gaz introduit dans le tube préalablement

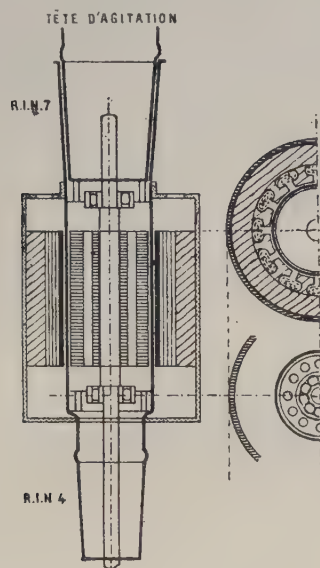


FIG. 7.

plus précis et non sujets à caution du fait des réactifs employés dans l'analyse.

L'homogénéité des gaz combustibles a été par-

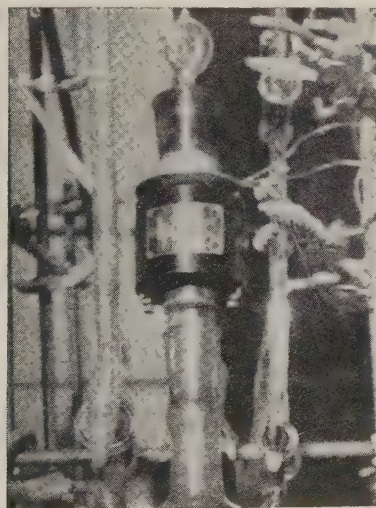


FIG. 8.

ticulièrement soignée. Il ne suffit pas, en effet, d'introduire dans un tube les constituants du

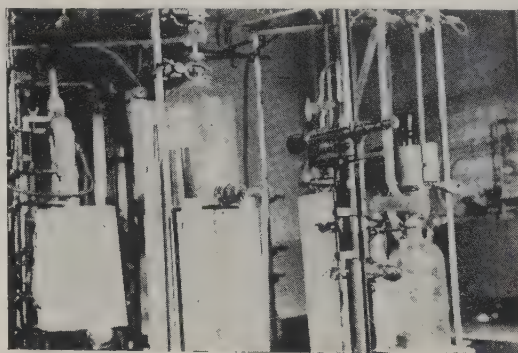


FIG. 9.

vidé, est d'abord repoussé par le suivant à l'extrémité opposée à la tubulure d'admission. Ce n'est qu'à la longue que le mélange finit par s'homogénéiser. Ceci fausse naturellement les résultats et se produit même si le tube est de gros calibre.

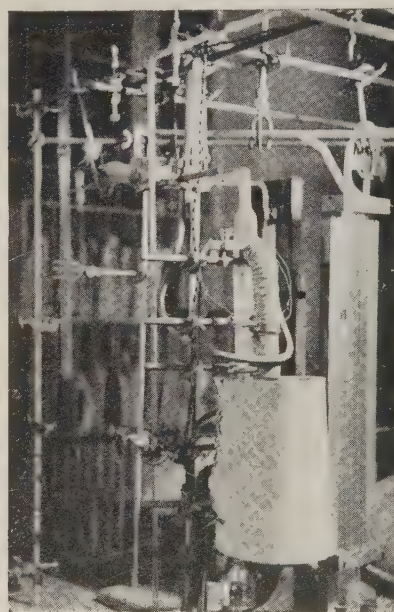


FIG. 10.

Appareillage.

L'appareil que nous avons utilisé est schématisé sur la fig. 6. Sa conception permet d'éviter

les diverses causes d'erreurs que nous avons signalées.

Grâce au jeu approprié des divers robinets qu'il comprend, on peut introduire à l'aide d'un piston de mercure un mélange de composition voulue à l'intérieur du tube à combustion T. Ce mélange a préalablement été fait à l'intérieur de l'enceinte M ; il est homogénéisé grâce à un agitateur électrique à palettes ; pour que le vide puisse être fait dans ce récipient entre deux expériences consécutives, seul le rotor du moteur qui l'actionne est placé à l'intérieur de l'enceinte. Ces détails d'appareillage sont décrits dans les fig. 7 et 8 ; la fig. 9 et 10 sont des photographies de la réalisation du schéma de la fig. 6 sous différents angles.

Sauf exceptions, que nous signalerons en temps opportun, les tubes utilisés dans tous nos travaux ont une longueur uniforme de 60 cm environ et des diamètres variables compris entre 10 et 35 mm. Une de leurs extrémités est munie d'un rodage ; ceci permet le nettoyage du tube le cas échéant ; l'autre extrémité est munie de deux électrodes radiales placées, sauf exception à un centimètre environ du fond du tube et à 5-7 mm l'une de l'autre. La mise de feu du mélange se fait au moyen d'une étincelle jaillissant entre ces deux électrodes.

Un appareil constitué par une petite bobine d'induction associée à un montage en Tesla à haute tension permet d'obtenir une étincelle continue et d'une puissance soutenue pendant tout le temps désiré.

Précision des mesures.

Dans le cas fréquent de deux constituants, la valeur d'une concentration limite est donnée par l'expression :

$$c = \frac{p}{H}$$

où H désigne la pression atmosphérique du moment et p le pourcentage de la concentration limite du carburant.

L'erreur absolue Δc sur c est donc :

$$\Delta c = \frac{p}{H} \left[\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta H}{H} \right]$$

comme H est connue au moins avec une précision d'un dixième de mm, le second terme est négligeable devant le premier et Δc a pour expression :

$$\Delta c = \frac{p}{H} \cdot \frac{\Delta p}{p}$$

Δp est lui-même la somme de deux termes ; l'un correspond à l'emploi du cathétomètre lui-même : comme les pointés des ménisques de mercure sont rapides, on peut admettre que chaque visée comporte une erreur comprise entre 1/5 et 1/10 de mm ; l'autre est dû à la détermination de p par encadrement.

Si on prend par exemple la moyenne de deux mesures distinctes d'un 1/2 mm de mercure, on peut faire sur la vraie valeur de p une erreur absolue de 2,5/10 de mm.

Dans chacun des cas que nous rencontrerons, nous nous sommes cependant arrangé pour que l'erreur acceptable ne dépasse pas une unité de la première décimale donnée et moins dans le cas des limites inférieures d'inflammabilité particulièrement faibles.

CHAPITRE PREMIER

Inflammabilité des mélanges de cyanogène et d'air. Influence de l'humidité.

Les résultats dont nous ferons état dans ce chapitre concernent les limites d'inflammabilité de mélanges d'air et de cyanogène C_2N_2 .

La détermination de ces limites n'avait fait l'objet jusqu'ici que d'études très sommaires (22) plutôt destinées aux effets d'une réduction de pression sur l'évolution des limites qu'aux limites elles-mêmes.

Les premières expériences décrites furent faites avec un récipient de petites dimensions avec inflammation centrale et donneront comme valeur 6,6 et 42 %. D'autres mesures faites plus tard (23) donnèrent comme autres valeurs 9,8 et 24,6 %.

C'est d'abord dans le but de combler cette lacune, puis de déterminer quelle pouvait être l'influence de l'humidité sur les limites d'inflammabilité du cyanogène que nous avons repris cette étude de façon plus précise.

1) Dispositif expérimental.

Le gaz dont nous avons eu besoin a été préparé suivant la même méthode que celle que nous avons déjà décrite dans le chapitre II (§ 1) de la 1^{re} partie de cet exposé.

La vessie en caoutchouc permettant son stockage est remplacée par un réservoir en verre de 30 litres de capacité, étanche, dans lequel on fait primitivement le vide.

Une tuyauterie en verre relie ce réservoir au robinet R_6 (fig. 8) de l'appareil principal et per-

met d'y prélever la quantité de cyanogène nécessaire à chaque expérience.

On peut fonctionner ainsi jusqu'à ce que la pression partielle de gaz que l'on veut prélever soit égale à la pression qui reste dans le réservoir : il n'y a plus alors qu'à recharger le réservoir par pyrogénéation d'une nouvelle quantité de cyanure de mercure (environ 700 gr pour une charge complète).

Entre deux recharges successives, le cyanogène ainsi préparé est en permanence en contact avec de l'anhydride phosphorique qui tapisse les parois du réservoir qui le contient. Il est donc parfaitement anhydre au moment de son emploi.

2) Résultats.

Avec un tel gaz et de l'air humidifié contenant environ 1,7 % de vapeur d'eau, les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans le tableau II.

En dessous du premier chiffre indiqué et à l'intérieur naturellement du domaine d'inflammation, il y a toujours propagation de la déflagration dans le mélange ; mais au-dessus de ce chiffre et en dessous du second, si le vide a été maintenu au moins à la valeur de 10^{-4} mm de mercure au moins pendant 1/4 heure, il n'y a plus au premier essai aucune inflammation.

Si on vide alors le contenu du tube aux environs de 10^{-2} mm et qu'on réintroduise aussitôt le même mélange, la flamme se propage alors de bout en bout. Il n'est même pas possible d'expliquer ce fait par la dilution du nouveau mélange en expérience par la tension résiduelle (10^{-2} mm de Hg) des gaz brûlés de l'expérience précédente. Ces gaz, en effet, n'ont pas en fait brûlés réellement. C'est là une expérience curieuse parfaitement reproductible et qui n'est d'ailleurs pas le seul cas de ce genre que nous citerons.

D'ailleurs, tout récemment, MM. ELSTON et LAFFITTE (24) ont signalé un phénomène sem-

TABLEAU II

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE	
	LIMITE INF.	LIMITE SUP.	LIMITE INF.	LIMITE SUP.
15	7,1 %	28,35-29 % ³	7,25 %	25,2-25,7 %
20	6,55 %	29,0-30,1 %	6,70 %	27,3-27,9 %
25	6,3 %	29,8-31,0 %	6,45 %	28,2-28,7 %
35	6,15 %	30,8-32,0 %	6,4 %	30,1-30,6 %

Les fluctuations de ces limites tant inférieures que supérieures en fonction du diamètre du tube ou du sens de propagation ne prêtent à aucune observation particulière. Toutefois, tout au moins pour les limites supérieures, deux valeurs, peu différentes entre elles il est vrai, ont été indiquées pour chaque tube et chaque sens de propagation.

Nous préciserons dès maintenant qu'elles sont obtenues comme valeurs d'une limite correspondant chaque fois à des successions différentes d'opérations ; et, sans chercher pour l'instant à leur trouver une explication que nous essaierons d'aborder plus tard, nous nous contenterons d'exposer dans quels cas différents il est possible de les obtenir.

blable sous pression réduite dans le cas de l'hydrogène et de l'oxygène. Nous verrons plus loin quelles hypothèses on peut proposer pour les interpréter.

Toute une autre série de déterminations de limites d'inflammabilité ont été faites avec du cyanogène et de l'air anhydres.

Le comburant utilisé dans la confection d'un tel mélange provient du dernier d'une série de deux réservoirs de 10 à 15 litres chacun, remplis d'un mélange d'anhydride phosphorique et de coton de verre.

L'air qui est utilisé dans une expérience est donc obligé par le jeu des entrées et sorties de chaque laveur de rester un minimum de 24 heures en contact avec le déshydratant. Dans ces condi-

tions, les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau III.

Dans ce dernier cas, non seulement la largeur du domaine d'inflammabilité à la pression atmosphérique décroît en raison inverse du calibre du tube, mais en fait, avec les moyens d'inflammation que nous utilisons, il est impossible d'enflammer quelque mélange, que ce soit de cyanogène et d'air sec, dès que le diamètre du tube est égal ou supérieur à 25 mm.

Enfin, signalons que dans ces conditions de dessiccation, il apparaît au voisinage immédiat des électrodes, lorsqu'on essaie principalement des mélanges voisins des conditions d'inflammabilité, des particules lumineuses excessivement brillantes d'une durée de vie de l'ordre de 4 à 10 secondes et vraisemblablement constituées par des particules de carbone provenant d'une dessiccation du cyanogène.

Ce phénomène se produit même et surtout

TABLEAU III

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE	
	LIMITE INF.	LIMITE SUP.	LIMITE INF.	LIMITE SUP.
15	17,25 %	29,2-30,1 %	17,7 %	26,2-26,6 %
20	18,0 %	28,0-28,8 %	18,5 %	25,3-25,8 %
25 et 35	pas d'inflammation			

Si on change de méthode de mise de feu et qu'on utilise pour enflammer le mélange un filament de tungstène porté au rouge vif par passage d'un courant électrique, l'expérience montre par exemple avec le tube de 25 mm que le mélange n'est certainement pas inflammable au-dessous de 19 % et au-dessus de 26 %, mais il nous est arrivé à plusieurs reprises que le maintien prolongé au rouge du filament déclenchât une onde explosive au bout d'un temps plus ou moins long pouvant atteindre 30 secondes.

Celle-ci occasionne à chaque fois le bris complet du tube de verre dans lequel a lieu l'essai du mélange.

Pour les limites supérieures, comme dans le cas de l'air humide, nous retrouvons l'existence de deux valeurs voisines pour les tubes de diamètres inférieurs à 25 mm.

Les circonstances expérimentales dans lesquelles elles sont définies sont les mêmes.

Comme dans le tableau II ces deux limites en propagation ascendante sont plus rapprochées qu'en propagation descendante. Ceci s'explique par la présence des gaz chauds de combustion en arrière du front de flamme au lieu d'en avant comme dans le cas de propagation ascendante et consécutivement par le renversement momentané du sens de propagation de la flamme à la suite du refroidissement des gaz qu'elle laisse derrière elle.

avec des tubes pour lesquels il est impossible d'obtenir une inflammation.

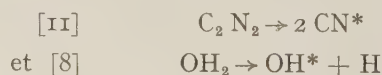
3) Discussion des résultats.

Comparons les limites inférieures d'inflammabilité des tableaux II et III ; les valeurs obtenues avec de l'air sec sont à diamètre égal presque trois fois plus fortes que les valeurs correspondantes obtenues avec de l'air contenant environ 1,7 % de vapeur d'eau. Une influence aussi importante de l'humidité ne peut même pas s'interpréter par les lois classiques de dilution de LE CHATELIER (1).

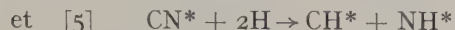
Si l'on regarde la vapeur d'eau comme un gaz inerte, il est impossible de donner une interprétation correcte de ce résultat expérimental.

Nous sommes contraint d'admettre que la combustion du cyanogène dans notre tube s'effectue de façon complètement différente suivant que l'on a affaire à des gaz parfaitement secs ou, au contraire, que le mélange contient de la vapeur d'eau.

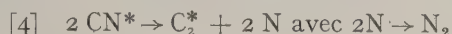
Dans ce dernier cas, par exemple, le premier rôle de l'étincelle serait d'ioniser ou de dissocier partiellement si l'on veut la vapeur d'eau et le cyanogène, suivant :



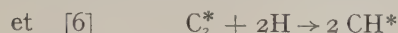
les radicaux ainsi libérés réagiraient les uns sur les autres suivant les réactions :



dont nous avons montré la possibilité dans la première partie de ce travail. Ceci n'excluerait pas que sous l'action de l'énergie libérée par de telles transformations, nous puissions avoir également, dès le début, la réaction :



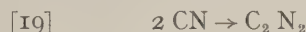
qui entraînerait



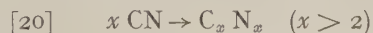
Quant à l'éventualité de tel ou tel mécanisme en chaîne pour expliquer la propagation de la réaction, nous demeurons libres de l'imaginer faute de base solide pour en proposer un qui ait quelques chances d'être exact.

Nul doute cependant qu'il n'utilise les radicaux que nous venons de citer.

Au contraire, en l'absence totale d'humidité, seule l'ionisation du cyanogène aurait lieu suivant la réaction [11] ; les radicaux CN libérés pourraient alors soit se recombinaison pour donner du cyanogène :



ou du paracyanogène :



soit donner lieu aux réactions :



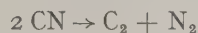
puis la réaction se propagerait par un mécanisme en chaîne dont le promoteur serait le radical CN et les principales réactions, celles que nous avons déjà décrites dans la première partie de notre étude.

Dans chacun des deux cas, les mécanismes de combustion seraient complètement différents. Dans la première éventualité, l'eau, sous la forme des radicaux H et OH, libérés par l'étincelle, jouerait le rôle d'initiateur de la réaction et une facilité plus grande des réactions [5] et [9] comparées à celle de la transformation [4] permettrait d'expliquer la différence importante entre les valeurs des limites inférieures d'inflammabilité, quand celles-ci existent.

Dans le second cas, l'hypothèse que nous avons faite permettrait d'expliquer la non-inflammabilité

des mélanges lorsque le diamètre du tube dans lequel se font les essais est supérieur ou égal à 25 mm.

Supposons en effet que la réaction



ne puisse se produire que par choc d'un radical CN sur les parois et que, normalement, de la collision de deux radicaux CN ou de celle d'un radical CN avec un autre groupe, ne résultent que des réactions du type [17] ou [18]. Si les parois sont trop loin du lieu d'émission des radicaux actifs, ceux-ci ont le temps de se grouper par chocs avec les molécules voisines avant même que d'atteindre la paroi ; au contraire si le diamètre du tube est suffisamment petit, la décomposition des radicaux CN peut se produire et l'inflammation du mélange se propager.

Est-ce à dire que ces diverses interprétations soient complètement de pures hypothèses ? Il est vain de nier que nous n'avons aucune preuve formelle à avancer comme confirmation de notre point de vue. Aucun spectrographe actuel ne nous permet d'observer méthodiquement la teneur d'une flamme qui se propage.

Parallèlement, il est assez délicat d'admettre que le mécanisme de combustion d'une flamme stationnaire est identique à celui qui peut avoir lieu quand la flamme elle-même se déplace. Cependant, comment interpréter la différence d'éclat des flammes dans chacun des cas ? Sinon en renvoyant à la première partie de ce travail où nous avons montré que les variations de la luminosité d'une flamme stationnaire de cyanogène pouvait s'expliquer par la présence de gaz étrangers et principalement de vapeur d'eau.

Comment expliquerions-nous également qu'avec du cyanogène et de l'air parfaitement sec il se forme à la longue sur les parois des tubes seuls où l'on obtient une inflammation, un dépôt blanc brûnâtre, d'autant plus opalescent et épais que l'on est près des électrodes ? et que ce dépôt disparaît par chauffage du tube vers 250-350° en donnant du cyanogène ou par lavage du tube avec un mélange sulfochromique bouillant ? Cette couche ne peut être que du para-cyanogène dont seule la réaction [18] peut interpréter la formation.

Par ailleurs, l'exposé que nous venons de faire admet implicitement que l'inflammation du mélange combustible se fait par voie ionique. Ceci paraît en parfait accord avec les résultats expérimentaux que nous avons pu obtenir. En effet, lorsque nous avons remplacé l'allumage stan-

dard par étincelle par une mise de feu par un filament incandescent, alors que pour des calibres égaux ou supérieurs à 25 mm il nous était ordinairement impossible d'enflammer quelque mélange que ce soit, nous avons obtenu pour ces tubes dans ce cas des inflammations excessivement brutales.

Dans chacun des deux cas, l'inflammation se fait certainement suivant des mécanismes différents.

Il paraît assez logique d'admettre que dans le second cas il se fait par voie thermique et que par voie de conséquence l'inflammation ait lieu par voie ionique dans le premier. Le résultat expérimental obtenu est alors une preuve en notre faveur quand nous admettons que le mécanisme de la mise de feu débute par une ionisation.

Une autre confirmation indirecte de cette hypothèse est l'observation de ces particules brillantes libérées par le passage de l'étincelle et que nous avons considérées comme des particules de carbone en combustion.

Exceptionnellement, en effet, certains radicaux CN peuvent être doués d'une énergie suffisante pour que la réaction [4] ait lieu isolément par simple collision avec un autre groupe. Un atome de carbone ou un groupe de ceux-ci peut alors brûler sans propager la combustion à toute la masse.

Dans un domaine tout autre que celui sur lequel nous venons d'exposer nos idées, nous avons constaté certains faits nouveaux venant à l'appui de nos hypothèses.

Avec des mélanges de cyanogène et d'air parfaitement anhydres, la limite supérieure d'inflammabilité se trouve être très sensible à toute variation des conditions d'excitation de l'étincelle. En diminuant de moitié la tension d'alimentation de l'appareil qui nous fournit la H.T. nous avons pu constater, bien que nous n'ayons fait aucune mesure systématique, des variations de 2 à 3 % au moins des valeurs trouvées avec le montage standard. Or nécessairement, la différence de potentiel qui permet à l'étincelle d'éclater entre les deux électrodes doit être liée à l'énergie des radicaux CN qu'elle libère et partant à leurs possibilités réactives au contact des parois qu'ils vont heurter.

Cette influence s'interprète et se recoupe aussi parfaitement avec le fait que, par contre, ces perturbations n'ont pas lieu si les mélanges combustibles auxquels nous avons affaire contiennent de la vapeur d'eau.

Malgré cela, les faits apparaissent au demeurant fort complexes. Si nous avons réussi à in-

terpréter l'action de l'humidité à proprement parler sans trop de difficulté, il est moins aisé d'expliquer pourquoi nous obtenons deux valeurs peu différentes des limites supérieures dans les conditions que nous avons décrites. Il faut admettre que la première étincelle crée, malgré qu'il n'y ait pas de flamme, une certaine activité qu'un pompage pas trop poussé ne suffit pas à faire disparaître et que le second essai avec le même mélange s'en trouve modifié. L'intervention des parois peut également être nécessaire. Nous verrons par la suite qu'il nous faudra encore admettre de semblables hypothèses pour interpréter des phénomènes similaires.

CHAPITRE II

Limites d'inflammabilité de mélanges d'oxyde de méthyle et d'oxygène ou d'air sous pression atmosphérique.

La seule détermination concernant ces mélanges date de 1874. Elle est due à MEYER qui situe entre 42 et 49 % les limites supérieures d'inflammabilité des mélanges oxygène-oxyde de méthyle dans un tube de 20 mm de diamètre. Ses mesures sont incomplètes ; aucune n'a été faite concernant les limites inférieures ou celles de mélanges avec l'air ; par ailleurs la précision de ses mesures et l'homogénéité des mélanges étudiés sont fort discutables.

C'est pourquoi il a paru intéressant de préciser les conditions dans lesquelles de tels mélanges sont inflammables. Ceci constitue l'objet des § 2 et 3 de ce chapitre dont le premier est consacré à la préparation de l'oxyde de méthyle.

1) Préparation et stockage de l'oxyde de méthyle.

L'oxyde de méthyle qui sert à nos déterminations provient de la déshydratation du méthanol par l'acide sulfurique.

Après plusieurs essais de techniques différentes (25) (26) nous avons adopté celle de TEL-LIER (27) et d'ERLENMEYER et KRIECHBAUMER (28).

Le rendement est de l'ordre de 60 %.

On chauffe un mélange de 2 molécules de méthanol pur de synthèse avec une molécule d'acide sulfurique également pur. Le gaz qui s'échappe dès 110° contient 4 à 5 % d'impuretés qui sont : la vapeur d'eau, le gaz carbonique, l'anhydride sulfureux et probablement un peu de méthane et d'éthylène.

Après purification et déshydratation, l'oxyde

de méthyle est liquéfié dans une petite bombe ; un détendeur permet de le distribuer pour l'usage à une pression sensiblement voisine de la pression atmosphérique.

2) Mélanges oxygène-oxyde de méthyle.

a) Limites inférieures.

Au voisinage des limites inférieures, les flammes observées ont un aspect classique, identiques à la couleur de celles qui ont déjà été décrites par de très nombreux auteurs à leurs dimensions près. Elles sont bleu pâle, de révolution autour de l'axe du tube aussi bien en propagation ascendante que descendante. Dans cette dernière, elle a la forme d'un disque légèrement creux en son centre, de 3 à 4 mm d'épaisseur apparente, à bords arrondis s'arrêtant à quelques millimètres de distance des parois du tube ; au contraire en propagation ascendante, elle a la forme d'un ménisque très allongé dont la cavité est tournée vers le haut et dont les bords extrêmes, éloignés de 1 à 2 cm du front de la flamme, sont de plus en plus pâles.

Quel que soit d'ailleurs le sens de propagation, la flamme, quand elle a lieu, n'atteint une vitesse uniforme que vers le deuxième tiers du tube ; le mécanisme de propagation dans le premier tiers doit être certainement complexe car bien que le phénomène soit toujours le même, il est impossible de définir de façon précise la loi qui le régit.

Les résultats trouvés dans l'étude de ces limites d'inflammabilité, que nous avons faites à une température moyenne de 26° C, sont les suivants : indépendamment de la variation de la limite avec les facteurs usuels : calibre du tube, sens de la propagation, etc..., l'expérience permet de mettre en évidence que l'état dans lequel se trouve la paroi du tube dans lequel on fait un essai et de façon plus précise ce qu'elle peut avoir absorbé, détermine une valeur de la limite différente suivant les cas. Cet effet est d'autant plus marqué que le diamètre du tube est plus faible.

Pour préciser, prenons par exemple le tube de 10 mm et étudions-y les conditions de propagation ascendante de la flamme. Tant que la concentration en éther est supérieure à 5,53 %, une étincelle y provoque une flamme qui se propage de bout en bout. Mais lorsqu'elle devient plus faible, égale par exemple à 5,00 % le premier essai que l'on fait avec ce mélange ne réussit pas à l'enflammer, même si l'étincelle passe pendant plusieurs secondes. Si dans ces conditions, on vide le tube de son contenu jusqu'à l'obten-

tion d'un vide de 10 mm de mercure, mais non au delà par un pompage trop prolongé, puis qu'on réintroduit dans ce tube le même mélange à 5,00 % que l'on avait conservé, on constate que le mélange s'enflamme cette fois-ci.

La même expérience peut-être reproduite pour des concentrations comprises entre 4,56 % et 5,33 %. Au delà, il n'est pas possible d'enflammer un mélange quel que soit le nombre d'essais.

L'hypothèse que nous avons formulée plus haut n'est pas sans fondement mais est basée sur certaines expériences. En effet, si entre le premier essai tenté avec un mélange à 5,00 % par exemple et le second, on laisse en permanence le tube en relation avec le groupe de pompage pendant au moins une demi-heure, la deuxième tentative est aussi négative que la première, peut-être parce que ces produits absorbés ont eu le temps d'être éliminés.

Il en est de même si, immédiatement après le premier essai, on chauffe le tube entre 200 et 300° et qu'on laisse le tube revenir à la température ambiante en l'abandonnant pendant un quart d'heure avant d'y faire un vide rapide de 10^{-2} mm comme précédemment.

Par ailleurs, on peut remarquer qu'à l'instant où s'amorce le vidage du tube, apparaît dans le voisinage des électrodes un nuage de vapeurs d'eau bientôt dispersé, mais qui ne peut provenir que d'un début de combustion de l'éther.

On peut être tenté d'attribuer l'existence de tels phénomènes à la présence de ces très faibles quantités d'eau absorbées par la paroi du tube. Cette hypothèse a pu être vérifiée :

Prenant un mélange compris entre les deux précédentes limites, nous avons d'abord soumis le tube à un vide poussé et prolongé pendant une heure. Nous l'avons alors rempli avec le mélange, puis ouvert, et nous avons alors introduit quelques gouttes d'eau dans le fond du tube. Après avoir à nouveau fait le vide jusqu'au moment où elles furent complètement évaporées, nous avons pu constater que dans ces conditions le même mélange brûlait entièrement. Toujours avec le même mélange, une contre-expérience fut tentée, faisant suite à la précédente, on fit un vide poussé dans le tube pendant une heure : le mélange ne s'enflamme pas.

Ces constatations que nous venons d'exposer pour un tube et pour une direction de propagation de flamme déterminée, sont générales et s'étendent avec plus ou moins d'amplitudes aux autres tubes et aux directions de propagation.

Les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE			PROPAGATION DESCENDANTE		
	A	B	X	A	B	X
10	4,56	5,39	14,5 %	4,24	4,99	14,9 %
15	4,40	4,95	10,7 %	4,12	4,63	11,1 %
20	4,19	4,57	8,9 %	4,00	4,39	9,0 %
25	3,94	4,17	5,7 %	3,90	4,12	5,4 %

A = % au-dessous duquel il n'y a jamais d'inflammation,
 B = % au-dessous duquel il y a toujours inflammation,
 X = Variation de la quantité correspondante d'éther rapportée au % le plus élevé.

Nous avons fait figurer dans ce tableau pour chaque tube le pourcentage d'oxyde de méthyle (rapporté à la limite la plus élevée) que l'on pouvait soustraire du mélange sans cesser de pouvoir l'enflammer à condition d'opérer comme il a été indiqué.

Ce pourcentage est lui-même fonction du diamètre du tube, ce qui montre l'intervention des parois dans toutes explications possibles du système.

Remarques.

1° Pour tous les tubes utilisés, les deux limites inférieures déterminées sont plus faibles en propagation descendante qu'en propagation ascendante. La différence entre deux limites correspondantes varie en raison inverse du calibre du tube. Il est assez curieux de constater que de toutes les limites d'inflammation déterminées (29), seuls les résultats relatifs à l'éther éthylique aient donné lieu à des constatations semblables, tout au moins pour des tubes de faibles calibres (30).

2° Remarquons également que le passage par une concentration limite ne fait pas brutalement changer les phénomènes. Ainsi, pour le tube précité de 10 mm on a encore pour une valeur de la concentration très légèrement inférieure à 5,33 % une flamme qui se propage encore dès le premier essai sur une bonne dizaine de centimètres ; de même, un peu au-dessous de 4,56 %, le second essai donne un début de propagation de flamme.

3° Les chiffres donnés dans le tableau IV supposent une succession permanente d'expériences au rythme d'un essai toutes les 35 à 50 minutes ;

ce n'est qu'à cette condition que l'on trouve des résultats parfaitement reproductibles.

Ainsi, lorsqu'on reprend les essais avec un tube qui n'a pas servi depuis quelques jours, la première flamme que l'on obtient correspond toujours à un pourcentage d'éther supérieur à la plus élevée des limites du tableau IV et ceci malgré que l'on ait commencé les essais avec des concentrations inférieures à la plus faible des limites.

Immédiatement après cette flamme, il est possible d'enflammer des mélanges qui s'avéraient ininflammables dans les expériences précédentes. Encore la valeur de cette nouvelle limite est-elle assez difficile à déterminer ; le nombre d'essais négatifs qui précèdent immédiatement une expérience suivie d'inflammation semble influencer sur sa valeur. Une détermination à peu près exacte entraînerait un repos du tube d'au moins une semaine entre chaque essai.

Dans le tableau V, nous avons groupé les pourcentages d'éther les plus élevés que nous ayons

TABLEAU V

DIA- MÈTRE DES TUBES EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE	
	LIMITE DU TABLEAU IV	LIMITE INITIALE	LIMITE DU TABLEAU IV	LIMITE INITIALE
10	5,39 %		4,24 %	6,00 %
15	4,95 %	5,75 %	5,12 %	
20	4,57 %	5,80 %	4,00 %	
25	4,17 %	5,25 %	3,90 %	5,10 %

pu introduire dans un tube non utilisé depuis au moins trois jours sans avoir d'inflammation dès la première expérience. Ces nombres sont comparés aux limites les plus élevées du tableau IV. Ils ont été déterminés sans tenir compte entièrement de la remarque précédente ; aussi ce tableau est-il une simple indication et non une valeur limite qu'il serait d'ailleurs très laborieux d'établir.

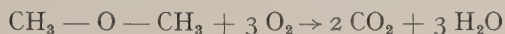
b) Limites supérieures.

Celles-ci ont été déterminées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment mais à une température plus faible, environ 24° C.

Nous ne reviendrons pas sur la forme des flammes observées qui ne représentent aucune singularité ; elles émettent une lueur blanc jaunâtre très pâle, assez semblable à celle d'un bec Bunsen privé d'air.

De façon générale, la vitesse de propagation de ces flammes n'est régulière que dans la deuxième moitié du tube. Au départ, la loi suivant laquelle elle se propage, paraît être assez complexe. Dans la partie où elle est uniforme, même dans le voisinage immédiat des limites, la flamme est très rapide ; sa vitesse est de l'ordre de plusieurs décimètres par seconde ; elle augmente considérablement dès qu'on s'en écarte sensiblement.

La combustion, quand elle a lieu et quoiqu'on soit en présence d'un excès d'oxygène, ne se fait certainement pas suivant le schéma :



car les gaz brûlés ont une odeur très nette de formaldéhyde ; par ailleurs elle se fait avec une notable augmentation de pression due à la fois au dégagement de chaleur provenant de la combustion et aux gaz formés plus abondants que les gaz initiaux.

avoir aucune influence retardatrice ou accélératrice sur le pourcentage de la limite supérieure.

Par contre, comme pour la limite inférieure, quand on prend un tube qui n'a pas servi au moins depuis vingt-quatre heures, on constate que pour pouvoir enflammer pour la première fois un mélange dans ce tube, la composition de ce mélange doit être inférieure à celle que l'on trouve normalement comme limite ; et ceci lorsqu'on a déjà fait plusieurs flammes successives.

La différence qui dépend du diamètre du tube peut être assez notable. Dans ces conditions, la première flamme que l'on obtient en abaissant progressivement la teneur en éther du mélange et qui correspond à un mélange plus riche en oxygène que ceux que l'on parviendra à enflammer ultérieurement, donne lieu à une flamme très rapide et très violente, entraînant même quelquefois le bris du tube, quand on opère sur une assez grande masse gazeuse, comme c'est le cas avec des tubes de 20 à 25 mm de diamètre.

Dès que l'on a obtenu une ou deux inflammations des mélanges gazeux introduits dans le tube, les essais deviennent reproductibles et il est possible d'obtenir sans difficulté la nouvelle limite ?

TABLEAU VI

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE			PROPAGATION DESCENDANTE		
	A	B	X	A	B	X
10	55,0 %	58,2 %	5,5 %		57,6 %	
15	58,7 %	61,0 %	3,8 %	58,0 %	60,2 %	3,7 %
20	59,7 %	61,3 %	2,6 %	59,0 %	60,5 %	2,5 %
25	60,3 %	61,4 %	1,8 %		60,7 %	

A : % au-dessous duquel il y a toujours inflammation,

B : % au-dessous duquel il n'y a jamais d'inflammation,

X : variation relative de la quantité correspondante d'éther.

La détermination schématique de ces limites fait apparaître les facteurs classiques qui influent sur leurs valeurs : diamètre des tubes et sens de propagation ; mais contrairement à ce qui arrivait pour les limites inférieures, aucun décalage ne peut être constaté quand on observe les prescriptions que nous avons décrites au paragraphe précédent ; la vapeur d'eau ne paraît

A l'inverse de ce que nous avons obtenu pour les limites inférieures, il n'y a pas de transition graduée entre un mélange inflammable et un autre qui ne l'est pas. Peu en dessous de la limite, la flamme se propage de bout en bout ; pour 0,1 % d'éther en plus, le mélange ne s'enflamme pas du tout. Nous avons groupé les résultats trouvés dans le tableau VI. On peut y

constater qu'au delà de 15-20 mm la variation de la limite avec le calibre du tube est peu sensible. Par ailleurs, la fluctuation que peut tolérer la limite supérieure en fonction de l'état de la surface du tube sont beaucoup plus faibles que dans le cas des limites inférieures. Nous avons donné pour chaque calibre le pourcentage dont il fallait diminuer la limite obtenue en régime permanent d'expériences, pour enflammer à coup sûr le mélange combustible placé dans un tube qui n'a pas servi depuis quelque temps.

3) Mélanges air-oxyde de méthyle.

Les conditions d'inflammation de ces mélanges ont encore été étudiées avec les mêmes moyens que précédemment dans quatre tubes de 10-15-20-25 mm de diamètre intérieur, dans les directions de propagation de la flamme ascendante et descendante et à la température de 24° C

L'air utilisé est celui de la pièce sans précaution spéciale ; il contient donc un faible pourcentage de vapeur d'eau ; ce détail n'est pas à négliger, car nous verrons qu'il apporte une confirmation supplémentaire aux hypothèses que nous avons envisagées dans le chapitre précédent, pour interpréter l'existence des deux limites voisines correspondant chacune à un état de la paroi du tube différent.

a) Limites inférieures.

Les flammes observées ont la même allure et la même forme qu'avec l'oxygène. Rien ne les distingue des flammes obtenues avec l'oxygène comme comburant.

On retrouve les mêmes phénomènes que dans l'étude de ces derniers mélanges. Quand on fait progressivement décroître la concentration en éther, on trouve d'abord une zone dans laquelle le mélange s'enflamme sans aucune précaution préalable et ceci même si le tube dans lequel s'effectuent les expériences vient d'être ou non le siège d'une inflammation. Puis on trouve une deuxième région, assez étroite, où le mélange ne s'enflamme qu'après une préparation convenable du tube.

Celle-ci consiste à conserver sur ses parois des traces de vapeur d'eau engendrées dans l'oxydation, sans flamme, au contact de l'étincelle du même mélange, au cours d'un essai préliminaire. Ceci se fait de la même façon que pour les mélanges oxygène-éther méthylé en faisant le vide jusqu'à ce que celui-ci atteigne 10^{-2} mm, avant de réintroduire le même mélange que l'on vient d'essayer. Nous disons bien qu'il s'agit ici de vapeur d'eau occluse dans les parois du tube et qu'un vide poussé arrive à résorber, car si le phénomène n'était uniquement dû qu'à l'humidité du mélange, nous n'observerions qu'une seule limite puisqu'il contient initialement celle qui était dans l'atmosphère de la pièce.

Enfin, si on utilise des concentrations encore plus faibles, il arrive un moment où il devient impossible de provoquer l'inflammation.

Le tableau VII rappelle les diverses valeurs obtenues. Comparées aux résultats correspondants pour les mélanges avec l'oxygène (tableau IV), on constate qu'elles en sont fort peu différentes. Plus le diamètre du tube est gros, moins est sensible la différence entre deux pourcentages homologues.

TABLEAU VII.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE			PROPAGATION DESCENDANTE		
	A	B	X	A	B	X
10	4,76 %	5,57 %	14,5 %	4,69 %	5,48 %	14,4 %
15	4,52 %	5,08 %	11,0 %	4,48 %	5,00 %	10,4 %
20	4,23 %	4,65 %	9,0 %	4,16 %	4,57 %	9,0 %
25	3,99 %	4,26 %	6,3 %	3,93 %	4,21 %	6,6 %

A, B et X ont la même signification que dans le tableau IV.

L'azote paraît ici ne jouer qu'un rôle très effacé, celui d'un diluant de l'oxygène utilisé dans la combustion sans aucune intervention chimique. Cela paraît bien s'expliquer d'ailleurs car, que ce soit avec l'oxygène ou avec l'air, on se trouve toujours en présence d'un excès d'oxygène pour assurer la combustion.

Les remarques que nous avons faites à propos des limites inférieures d'inflammation des mélanges d'oxygène et d'oxyde de méthyle s'appliquent encore ici. Les résultats du tableau VII sont toujours acquis en faisant se succéder les essais dans le tube au rythme de trois ou quatre expériences par heure. Si on prend un tube qui n'a pas servi depuis quelque temps, il faut pour enflammer le mélange à coup sûr, prendre des concentrations en éther plus élevées que les limites du tableau VII. Le tableau VIII donne la valeur de cette nouvelle limite ; au-dessus de celle-ci on est donc toujours certain d'obtenir l'inflammation du mélange, que le tube ait déjà servi ou non.

b) Limites supérieures.

Dans le cas des limites supérieures, si la forme des flammes observées est habituelle, elles émettent par contre une lueur verte assez semblable à celle qui est émise par une lampe à vapeur de mercure, quoique plus foncée et d'autant plus verte que le diamètre du tube est plus petit.

Pour le tube de 25 mm, cette coloration est

TABLEAU VIII.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE	
	LIMITE DU TABLEAU VII	LIMITE INITIALE	LIMITE DU TABLEAU VIII	LIMITE INITIALE
10	5,57 %	6,1 %	5,48 %	
15	5,08 %	5,90 %	5,00 %	5,85 %
20	4,65 %	5,7 %	4,27 %	5,80 %
25	4,26 %	5,30 %	4,21 %	5,20 %

devenue très pâle en même temps que le centre de la flamme dans l'axe du tube évolue vers le blanc.

A l'inverse des résultats obtenus avec l'oxy-

gène aucune difficulté particulière n'a été rencontrée dans l'étude des limites supérieures des mélanges avec l'air ; celles-ci sont les mêmes, que le tube n'ait pas servi depuis quelques jours où vienne d'être le siège d'une flamme. Pour les tubes de 10 et 15 mm de diamètre, la limite supérieure s'encadre sans difficulté et les résultats demeurent reproductibles.

La valeur de la limite en propagation descendante diffère peu de celle de la propagation ascendante ainsi qu'on peut le constater dans le tableau IX.

TABLEAU IX.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE	PROPAGATION DESCENDANTE
10	11,2 %	11,0 %
15	12,4 %	12,0 %
20	14,0 à 14,3 %	12,4 %
25	16,4 à 16,6 %	14,6 %

Par contre avec les tubes de 20 à 25 mm, il existe une très grande marge entre les deux valeurs de la limite supérieure pour le même tube. Ceci est dû au régime oscillant de la propagation descendante de la flamme qui n'a lieu qu'à partir de ces diamètres seulement et dans ce sens uniquement. C'est au moment où se termine le premier retour vers l'arrière de la flamme et où elle va repartir vers l'autre bout du tube, que la flamme s'éteint.

Le décalage entre les deux valeurs de la limite pour un même tube ne peut être imputé qu'à ce fait, car jusqu'à des valeurs de la concentration en éther très voisines de celle que l'on a pour la limite en propagation ascendante, on réussit à enflammer le mélange, mais la flamme s'éteint au moment de ce retour vers l'avant.

Pour les tubes de 20 et 25 mm, deux chiffres ont été donnés dans le tableau IX comme valeurs des limites supérieures d'inflammabilité pour la direction ascendante de propagation de la flamme. On constate en effet que pour des valeurs de la concentration trop voisines de la limite, les résultats ne sont pas tout à fait reproductibles sans que ces anomalies puissent être imputées à des erreurs expérimentales. Par ail-

leurs, il est impossible de se rendre maître de ces divergences, quelque précaution que l'on ait prise pour essayer de se replacer dans les mêmes conditions de parois.

Toutefois, ces écarts ne sont que très faibles ; nous les avons mentionnés pour montrer qu'il peut y avoir une légère indécision dans le voisinage de la limite d'inflammabilité ; ces anomalies n'existent pas pour la propagation descendante de la flamme.

4) Discussion des résultats.

La substitution de l'air à l'oxygène provoque une diminution considérable de la limite supérieure. On pourrait être tenté de croire que l'azote atmosphérique, là aussi, ne fait que diluer l'oxygène et qu'il suffit d'introduire le même pourcentage relatif d'oxygène et d'oxyde de méthyle que dans le cas de la limite supérieure avec l'oxygène pour obtenir la valeur de la limite avec l'air. Cette hypothèse nous permet de calculer ces limites à partir des valeurs données dans le deuxième paragraphe. La comparaison faite dans le tableau IX *bis* des chiffres trouvés expérimentalement et des résultats que nous avons calculés à partir de ce postulat montre qu'il n'est pas entièrement exact. Les limites calculées sont trop fortes, en moyenne de neuf à onze pour cent. La dilution du carburant provoquée par l'azote n'est pas le seul phénomène entrant en jeu.

TABLEAU IX *bis*.

DIA- MÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE	
	LIMITE SUP. CAL- CULÉE	VALEUR EXPÉRI- MENTALE	LIMITE SUP. CAL- CULÉE	VALEUR EXPÉRI- MENTALE
10	22,6 %	11,2 %	22,1 %	11,0 %
15	24,7 %	12,4 %	24,2 %	12,0 %
20	24,99 %	14 %	24,3 %	12,4 %
25	25,1 %	16 %	24,5 %	14,6 %

Pour expliquer les résultats expérimentaux, nous sommes obligé d'admettre que l'azote intervient dans le mécanisme de la combustion, soit directement, soit sous forme combinée ; mais

que de toute façon la combinaison de l'éther méthylique avec l'oxygène ne fait pas intervenir les mêmes jeux de réaction et de radicaux libres que la combustion de ce même produit avec l'air.

Et c'est là où s'arrête toute notre certitude, car malheureusement nos connaissances ne sont pas suffisamment avancées pour que nous puissions seulement donner un aperçu du mécanisme de la combustion d'une flamme stationnaire dans lequel le carburant serait l'oxyde de méthyle.

D'autre part, tous les radicaux libres ne sont pas nécessairement des émetteurs lumineux aussi caractérisés que CH, C₂, ou OH. Il peut en exister d'autres que le spectrographe ne peut déceler et qui ne sont accessibles qu'à d'autres méthodes de détection, le spectrographe de masse par exemple, dont l'application vient d'être faite récemment à ce domaine.

Il n'y a donc par conséquent aucun empêchement à ce que les émissions lumineuses des flammes de l'éther méthylique avec l'oxygène seul d'une part, et avec de l'air d'autre part, aient des apparences exactement identiques comme nous l'avons déjà signalé et que nous puissions analyser cette action de l'azote par le seul spectrographe classique.

CHAPITRE III

Limites d'inflammabilité de mélanges air-acétylène. Influence de l'acétone.

Nous allons maintenant nous intéresser à la propagation de la flamme dans les mélanges d'air et d'acétylène. Il est presque superflu de rappeler que ces mélanges ont fait l'objet de très nombreuses études expérimentales. La première remonte à LE CHATELIER (31), en 1895. Celui-ci déduit les valeurs des limites d'inflammabilité des variations de la vitesse de propagation de la flamme avec la concentration du mélange. Cette extrapolation conduit aux chiffres suivants : 2,8 % et 65,0 % ; mais elle implique que la vitesse de la flamme devienne nulle aux limites d'inflammation et ceci a été reconnu faux depuis.

D'autres auteurs ont fait ultérieurement des expériences directes (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40).

Nous ne reprendrons pas l'étude des critiques qui peuvent leur être adressées. Elles sont exposées par GREVILLE WHITE (41) dans un rapport très détaillé publié en 1924 dans *The Journal of the Chemical Society*.

Les principales sont : le manque d'homogé-

néité des mélanges étudiés, la non-uniformité des méthodes d'inflammation, l'imprécision des essais. Ces reproches suffisent évidemment à justifier la reprise de l'étude systématique des conditions d'inflammation des gaz qu'il a envisagés.

En ce qui concerne l'acétylène, nous remarquons cependant la très grande différence qui existe entre les valeurs des limites supérieures pour un même tube suivant le sens de la propagation. Pour un tube de 2,5 cm de diamètre par exemple, la limite passe de 70 % en propagation ascendante à 55 % en propagation descendante.

Dans la discussion de ces expériences, WHITE attire l'attention de son lecteur sur ces résultats nettement différents des autres et en donne comme explications, d'une part l'existence des courants de convection qui ne se propagent pas dans le sens de la flamme en propagation descendante et d'autre part, la grande sensibilité de l'acétylène à la compression.

La faiblesse de cette argumentation et les trop gros écarts entre les résultats nous ont amené à reprendre l'étude des conditions d'inflammabilité des mélanges d'air et d'acétylène dans les tubes clos de diamètres variables.

Une partie de ce travail expérimental est donc consacrée aux limites supérieures et inférieures d'inflammation du mélange binaire air-acétylène. Comme celui-ci est livré industriellement dans les bouteilles où il est dissous sous pression dans l'acétone, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence sur les limites de quantités croissantes d'acétone.

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties : l'une correspond à l'étude des limites supérieures de ces mélanges binaires ou ternaires ; l'autre aux limites inférieures.

Enfin, avant de passer à l'étude d'une question un peu différente de celles que nous avons traitées jusqu'ici, nous feront le point des conclusions auxquelles nous avons été conduits.

1) *Limites supérieures d'inflammabilité de mélanges air-acétylène-acétone sous pression atmosphérique.*

A. — Cas de l'acétylène seul.

L'acétylène que nous avons utilisé dans ces expériences titre 99,5 % à la burette de Claude. Il est stocké sous une pression d'une vingtaine de kg dans des bouteilles de type courant, mais ne contenant que de la matière poreuse sans acétone.

A la sortie de la bombe, un mano-détendeur permet de l'obtenir sous une pression à peine supérieure à la pression atmosphérique.

L'air utilisé est celui du laboratoire à un taux moyen d'humidité.

Toutes les expériences ont été faites à une température de 14°-16° C.

1° *Aspect des flammes.*

Dans le voisinage de la limite supérieure, vers 50-60 % d'acétylène, la combustion d'un tel mélange donne une flamme très brillante, un peu jaunâtre, mais presque blanche. La proportion des radiations infra-rouges émises est notable, sensible à la main quand on tient le tube.

A l'arrière du front de la flamme apparaît un sillage très dense de particules de carbone très légères et très ténues dont la présence oblige au nettoyage du tube entre chaque expérience. Ceci prouve que la combustion se fait de façon incomplète ; dans ces conditions d'ailleurs, tout l'acétylène contenu dans le tube ne brûle pas ; on en retrouve après inflammation du mélange.

Le nettoyage se fait par l'extrémité du tube munie d'un rodage ; la façon dont il est effectué a une grosse importance, comme nous le verrons plus tard, en étudiant l'influence de l'état de la paroi sur la valeur de la limite.

L'apparence des flammes que l'on obtient est bien en accord avec ce que d'autres auteurs ont observé.

En propagation ascendante, elle a la forme d'un ménisque très accusé, de longueur double à peu près du diamètre du tube dans lequel elle se propage. Sa concavité est tournée vers le haut.

En propagation horizontale, la flamme n'admet plus qu'un plan de symétrie, le plan vertical passant par l'axe du tube. La tranche gazeuse qui est en train de brûler est inclinée sur l'horizontale ; sa partie supérieure est beaucoup plus près de la paroi du tube que ne l'est sa partie inférieure ; ceci étant dû à l'ascension des gaz chauds résultant de la combustion.

En propagation descendante, la flamme a la forme d'un disque plat de trois à quatre mm d'épaisseur légèrement renflé en son centre dans le sens de la propagation et dont les bords arrondis s'arrêtent à quelques millimètres des parois du tube.

Nous avons vérifié qualitativement que la vitesse de ces flammes dépend du diamètre des tubes utilisés et de leurs orientations. Elle est beaucoup plus rapide en propagation ascendante que dans les autres cas par suite des gaz chauds de combustion qui ont tendance à monter.

Au début de la propagation, sur quelque 4 à 5 cm au delà du plan de l'étincelle, la vitesse de la flamme est rapide et difficile à apprécier,

mais au delà, elle prend un régime uniforme correspondant à une valeur de cette vitesse de l'ordre de quelques décimètres par seconde. Et elle conserve ce régime jusqu'au bout du tube. Ces vitesses diminuent quand on s'approche de la limite, mais en aucun cas ne deviennent nulles.

2° Résultats.

Comme nous allons le voir, les résultats obtenus sont complexes. Non seulement la valeur des limites supérieures dépend des facteurs déjà connus : diamètre du tube, sens de propagation, etc..., mais nous avons encore constaté qu'elle variait dans de notables proportions avec l'état de la paroi du tube de verre dans lequel s'effectuent les essais.

En gros, l'expérience nous a montré que la limite supérieure pouvait évoluer entre deux valeurs extrêmes dont la différence varie en raison inverse du calibre du tube.

Ces deux chiffres correspondent à des états de parois différents mais définis. Si aucune précaution n'est prise à leur égard, la valeur de la limite obtenue peut être quelconque, comprise entre ces deux valeurs extrêmes.

Pour préciser l'évolution des fluctuations de cette limite et pour plus de simplicité dans l'énoncé, prenons un cas particulier. Étudions celui d'un tube de quinze millimètres de diamètre intérieur avec une propagation ascendante de la flamme. Supposons le tube entièrement neuf, n'ayant jamais été le siège d'une expérience.

Chaque fois que le mélange s'enflamme, nettoignons-le simplement en y passant l'écouvillon sec pour enlever le noir de fumée qui adhère aux parois.

Admettons d'autre part que nous ayons commencé nos essais pour encadrer la limite supérieure avec une concentration de 55 %. Si nos tentatives successives ne sont pas trop nombreuses et sont suivies dans le temps, nous trouvons pour les premières expériences que la limite supérieure se situe à 57,5 % ; autrement dit, qu'à 57,0 % nous avons une flamme qui se propage tout au long du tube, alors qu'à 58,0 % nous n'en avons pas. Cet encadrement peut être reproduit plusieurs fois ; mais au bout d'un certain nombre d'expériences, on constate que pour un mélange qui précédemment ne donnait pas lieu à la propagation d'une flamme, il y en a maintenant une.

Ainsi le mélange à 58 % d'acétylène, qui tout à l'heure ne s'enflammait pas, prend feu maintenant ; il faut augmenter à nouveau la concentration en acétylène pour trouver un mélange

qui veuille bien ne pas s'enflammer, se placer à 60 % par exemple. Ce pourcentage finit lui-même par se trouver inclus, dans le domaine où le mélange peut s'enflammer.

Cependant au bout d'un certain nombre d'expériences, la limite semble pour un temps se fixer, on aboutit à un certain nombre d'essais reproductifs donnant comme valeur de la limite 62,2 % ; celle-ci est très nette ; pour deux valeurs de la pression partielle de l'acétylène différentes de deux millimètres, on passe du domaine où la flamme se forme et se propage tout au long du tube à des essais où il n'y a même pas début d'une flamme au bout du tube.

Puis, si on persévère à encadrer la limite précédente que nous appellerons A, on constate bientôt que l'on ne peut plus enflammer les mélanges voisins de la limite A qui tout à l'heure donnait une flamme ; il faut diminuer le pourcentage d'acétylène jusqu'au voisinage de 55 % pour obtenir que le mélange prenne feu. Si, après nettoyage du tube, on le remet en expérience, avec la même concentration d'acétylène, le mélange gazeux ne s'enflamme à nouveau plus, et ainsi de suite. On peut descendre jusqu'à 48 %, limite que nous désignerons par B et qui est beaucoup moins définie que la limite A. En effet, non seulement la flamme s'amorce quelquefois dans le voisinage immédiat de cette concentration sans se propager complètement, mais encore, la limite B n'est pas nette du fait qu'entre 48,5 % et 47,5 % les expériences ne sont pas reproductibles, donnant pour le même pourcentage, tantôt une flamme tout au long, tantôt un début de flamme et même rien du tout.

Les phénomènes sont d'ailleurs loin d'être aussi simples que nous venons de les décrire. Si à un instant quelconque de la vie du tube, postérieur cependant au moment où A est atteinte et dépassée, on lave le tube au mélange sulfochromique, puis à l'eau distillée et que l'on sèche ensuite sous vide pendant au moins deux heures, la première expérience que l'on fait ensuite a lieu avec une flamme tant que la concentration en acétylène du mélange en usage est inférieure à 62,2 % ; mais la seconde ne redonne une flamme que pour autant que la concentration est inférieure à 54-56 %. Ces phénomènes sont reproductibles. Ceci est donc une méthode détournée pour déterminer de façon précise la limite A à condition de laver le tube entre chaque expérience au mélange sulfochromique.

Si maintenant on abandonne le tube à lui-même immédiatement après y avoir obtenu la limite supérieure A, avec le noir d'acétylène qui a résulté de la dernière expérience faite avec com-

bustion et qu'on le remette en essais après nettoyage vingt-quatre heures après, on retrouve une valeur de la limite comprise entre 52 et 58 %. Le résultat serait le même si, au lieu de l'avoir abandonné avec les produits de la précédente combustion, il avait été abandonné après élimination du noir de fumée par écouvillonnage. Si cet abandon dure trois jours, le résultat trouvé est la limite B, d'où une façon simple de l'obtenir : il suffit d'abandonner le tube plein de noir d'acétylène pendant trois jours, après un essai où on a trouvé la limite A.

Remarques. — De ce que nous avons indiqué dans les lignes précédentes, il paraîtrait opportun de donner une brève indication sous forme d'une courbe donnant les variations de la limite supérieure en fonction du temps. En réalité ceci n'est pas possible. Pour un même tube vierge, de 15 mm de diamètre, entre la limite obtenue au début, qui n'est pas rigidement déterminée d'ailleurs, et la limite A, peuvent s'écouler des laps de temps plus ou moins longs qui dépendent du nombre d'expériences nécessaires pour situer ces limites. Il se peut même, si les essais entrepris comprennent trop de tâtonnements, que l'on obtienne directement la limite A sans avoir au préalable une première limite qui lui soit inférieure.

Quant à un encadrement est bien inférieur à celui de la limite A, sans être toutefois celui de la limite B ; puis on tend progressivement vers celle-ci.

Ceci nous est surtout arrivé avec un tube neuf, n'ayant jamais servi. Il y a, en effet, un autre moyen d'avoir ce que nous pourrions appeler un tube vierge donnant lieu aux phénomènes que nous venons de décrire. Il consiste à faire subir au tube plusieurs lavages dont un ou deux avec de l'acide fluorhydrique avant de le sécher sous vide et de le débarrasser ainsi de l'humidité. L'évolution de la limite supérieure est alors reproductible sans toutefois pour cela que, d'une série d'essais à une autre, le même temps s'écoule entre le premier résultat, la limite A et la limite B. En règle générale d'ailleurs, nous avons pu constater que le passage de l'un à l'autre de ces résultats était plus rapide avec un tube neuf qu'avec un tube régénéré par des lavages successifs au sulfochromique et à l'acide fluorhydrique.

Nous avons groupé dans le tableau X, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus avec nos quatre tubes. Sur le même tableau, nous avons donné pour chaque tube le pourcentage dont on pouvait diminuer la limite A pour passer à la limite B, ceci dans les conditions ex-

TABLEAU X

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE			PROPAGATION DESCENDANTE			PROPAGATION HORIZONTALE		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
10	61,4 %	45 %	26 %	57,5 %	41 %	28 %		45 %	
15	62,2 %	48 %	23 %	58,3 %	45 %	23 %	61,1 %	48 %	21,5 %
20	62,8 %	51 %	18 %	60,7 %	49 %	19 %	62,4 %	51 %	18 %
25	63,0 %	54 %	14 %	62,1 %	53 %	14 %	62,7 %	54 %	14 %

A = limite supérieure la plus élevée,

B = limite supérieure la plus faible,

C = variation du % de C_2H_2 par rapport à la limite la plus élevée.

Quand les premières tentatives pour obtenir la limite se font avec des concentrations inférieures à celle-ci, et si elles sont trop nombreuses, il se peut que l'on ne mette pas en évidence la limite A ; le premier résultat trouvé correspon-

derait à un encadrement est bien inférieur à celui de la limite A, sans être toutefois celui de la limite B ; puis on tend progressivement vers celle-ci.

3^o Discussion des résultats.

Les valeurs dont nous faisons état sont plus proches du chiffre de 65 % donné par LE CHATELIER (31) que des résultats publiés par GREVILLE WHITE (41). Nos expériences nous permettent cependant de donner une explication des écarts observés par cet auteur à qui l'influence de l'état des surfaces des tubes dans lesquels il opérait a dû échapper.

Nous avons représenté sur un graphique (diagramme VI) les variations des limites supérieures en fonction du calibre du tube. Les limites les plus élevées tendent vers une limite qui est celle de la propagation de la flamme en tube infini-

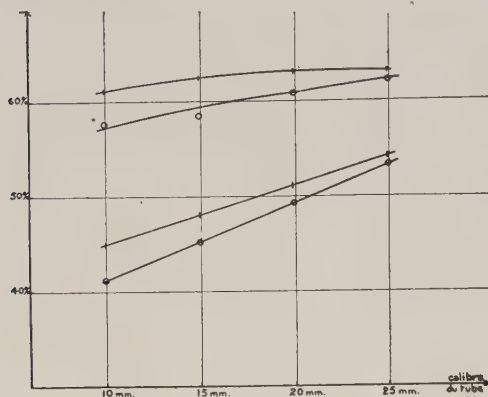


Diagramme VI.

ment plus large. Quant aux limites supérieures les plus faibles, on voit nettement qu'elles s'écartent de moins en moins de la limite A au fur et à mesure qu'augmente le diamètre du tube. A l'incertitude près des expériences qui ne sont pas, comme nous l'avons dit déjà, d'une reproductibilité satisfaisante, leurs variations sont approximativement linéaires ; il est par ailleurs difficile de distinguer pour ces limites des valeurs différentes pour les propagations ascendantes et pour les propagations horizontales. Les résultats s'entrecroisent sans être définis à plus de 1 % près.

B. — Cas de l'acétylène saturé d'acétone.

Lorsqu'on se sert d'une bouteille d'acétylène industriel dissous dans l'acétone, on peut considérer, tout au moins en première approximation, que la pression totale P qui règne dans la bouteille est la somme de la pression partielle p de l'acétylène dissous et de la tension de vapeur f de l'acétone à la température de la bouteille :

$$P = p + f$$

Si n est le rapport de détente du manodétendeur, le gaz qui en sort à la pression $p_0 = \frac{p}{n}$

contient $\frac{f}{n}$ d'acétone ; le pourcentage d'acétone

dans le gaz qui s'échappe du détendeur $\frac{f}{n \cdot p_0}$ est d'autant plus élevé que la bouteille contient moins d'acétylène, c'est-à-dire que la pression totale est plus faible.

Ainsi à 13° C, dans le cas idéal d'une bouteille complètement « à plat » pour laquelle la pression de 1 kg à la sortie du détendeur serait égale à la pression totale à l'intérieur de la bouteille, les proportions respectives d'acétylène et d'acétone calculées suivant les hypothèses sont respectivement :

21,05 % d'acétone, soit une pression partielle de 160 mm

78,9 % d'acétylène, soit une pression partielle de 600 mm.

C'est avec un gaz correspondant à cette composition qu'il a pu paraître intéressant d'étudier les limites supérieures d'inflammabilité de mélanges air-acétylène. Le mélange gazeux est fait synthétiquement.

L'aspect des flammes observées est identique à celui des flammes obtenues dans l'étude des limites supérieures des mélanges air-acétylène, à cela près qu'étant donné qu'il y a moins d'acétylène, les flammes sont moins fuligineuses. Elles le sont suffisamment, assez cependant pour qu'il soit nécessaire de nettoyer le tube chaque fois qu'il y a eu propagation d'une flamme.

Les résultats sont semblables à ceux que nous avons déjà observés. En gros, leurs limites supérieures d'inflammation se situent encore entre deux valeurs extrêmes : le résultat obtenu dépend essentiellement de l'état de la paroi au moment de l'expérience. Les conditions dans lesquelles on obtient ces valeurs extrêmes sont les mêmes que dans le cas de l'acétylène pur.

Cependant, malgré le fort pourcentage d'acétylène dans le comburant, les limites supérieures sont peu élevées ainsi qu'on peut en juger dans le tableau XI où nous avons rassemblé les résultats trouvés.

Dans le même tableau, nous avons donné le pourcentage dont on pouvait affaiblir la teneur en acétylène de la limite supérieure la plus élevée, sans cesser d'obtenir une flamme se propageant de bout en bout dans le tube et cela dans les mêmes conditions expérimentales qu'avec l'acétylène pur.

TABLEAU XI

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE			PROPAGATION DESCENDANTE		
	A	B	C	A	B	C
10	31,5 %	26 %	17 %	28,4 %	24 %	16 %
15	32,7 %	28 %	14,3 %	31,1 %	26,5 %	14,5 %
20	34,2 %	29 %	15 %	33,0 %	28,5 %	13 %
25	35,1 %	31,5 %	10,4 %	34,3 %	31 %	10,0 %

A = limite supérieure la plus élevée,

B = limite supérieure la plus faible,

C = variation relative de la quantité de C_2H_2 rapportée à la limite A.

Les mêmes constatations d'ailleurs s'imposent; ce domaine de fluctuations possibles pour la limite supérieure varie en raison inverse du diamètre du tube; il est toutefois plus étroit dans le cas de l'acétylène pur. L'acétone joue donc le rôle d'un inhibiteur faible de ce phénomène.

Ces mélanges ternaires air-acétylène-acétone s'écartent notablement de la loi d'additivité de LE CHATELIER; la formule donnée par PAYMAN (51).

$$L = \frac{100}{\frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2} + \dots}$$

nous permet de calculer la limite d'un mélange dans les proportions p_1 et p_2 de deux gaz combustibles connaissant leurs limites d'inflammabilité N_1 et N_2 ; or les limites supérieures d'inflammation de l'acétone ont été déterminées (50) pour des tubes de 25 mm de même longueur que les nôtres. Le calcul peut être fait en prenant soit l'une, soit l'autre des limites trouvées expérimentalement pour l'acétylène. Le tableau XII montre que le résultat expérimental est notablement plus élevé que la valeur calculée.

Comme appliquer la loi de LE CHATELIER revient à admettre que dans une combustion d'un mélange de deux carburants, chacun d'eux agit comme s'il était seul, nous pouvons en conclure que ce postulat n'est pas applicable dans le cas qui nous intéresse et que nécessairement le mécanisme de la combustion de l'un des constituants interfère avec celui de l'autre.

Avant d'en dire davantage, si nous ne voulons

pas nous borner à la pure constatation d'un fait, il faudrait connaître au moins les mécanismes de combustion des deux combustibles. Malheureusement, nous sommes forcé là d'avouer notre ignorance.

TABLEAU XII.

VALEUR	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE	
	L_A	L_B	L_A	L_B
calculée	28,7 %	27,3 %	25,9 %	24,7 %
expérimentale	35,1 %	31,5 %	34,3 %	31,0 %

C. — Cas de l'acétylène contenant très peu d'acétone.

Il peut aussi être intéressant de connaître quelles sont les limites supérieures d'inflammabilité de mélanges ternaires air-acétylène-acétone contenant très peu d'acétone. Les bouteilles commerciales d'acétylène contiennent en général ce gaz sous une pression initiale de 14-15 kg. Si on détend de 14 kg à la pression atmosphérique par exemple, à la température de 16°C, un raisonnement identique à celui que nous avons fait dans le chapitre précédent nous montrerait que le pourcentage qui s'échappe du détendeur est de :

99,8 % d'acétylène
0,15 % d'acétone

Opérant d'abord de façon identique au cas des mélanges riches en acétone, nous avons vérifié que dans les mêmes conditions d'état des surfaces des tubes, les résultats obtenus étaient pratiquement les mêmes qu'en utilisant directement l'acétylène sortant d'une bouteille industrielle. Cette vérification a été faite dans deux cas différents pour lesquels les résultats obtenus ont été les suivants (tableau XIII).

TABLEAU XIII.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	MÉLANGE ACÉTYLÈNE-ACÉTONE		PROPAGATION
	PROVENANT DE LA BOUTEILLE	FAIT SYN- THÉTIQUE- MENT	
25	61,4 %	61,7 %	ascendante
20	58,8 %	59,2 %	descendante

Nous nous sommes contenté par la suite d'effectuer les mesures avec des tubes industriels marquant de 13,5 à 14 kg de pression totale.

Les résultats ont été rassemblés dans le tableau XIV. Quoique les valeurs des limites supérieures les plus élevées soient peu différentes des limites correspondantes du tableau X, l'écart entre les deux valeurs extrêmes que nous avons pu mettre en évidence suivant l'état de la paroi est beaucoup plus faible que dans le cas de l'acétylène seul.

TABLEAU XIV.

DIA- MÈTRE DU TUBE EN MM	PROPAGATION ASCENDANTE		PROPAGATION DESCENDANTE		PROPAGATION HORIZONTALE	
	A	B	A	B	A	B
15	60,2 %	51 %	56,3 %	49 %	59,3 %	51 %
20	61,0 %	53 %	58,8 %	52 %	60,4 %	51 %
25	61,4 %	56 %	60,2 %	56 %	61,1 %	55 %

A = limite la plus élevée,

B = limite la plus faible.

L'acétone, même en faible quantité, restreint considérablement le domaine dans lequel le mé-

lange s'enflamme ou ne s'enflamme pas sous l'action de l'étincelle suivant l'état de la paroi.

Nous avons étudié l'action que pouvait avoir sur les limites supérieures un traitement thermique des parois. Lorsqu'on vient d'obtenir la limite la plus élevée, en portant les parois du tube vers 300-400° immédiatement après le nettoyage, on parvient à le maintenir pendant plus longtemps dans l'état où il donne la limite supérieure la plus élevée A. Après abandon du tube à l'air ou sous vide pendant des temps quelconques, on retrouve encore cette même limite, à condition qu'on ne veuille pas reproduire le résultat plus d'une dizaine de fois. Malgré ce traitement thermique, lorsqu'un tube donne la limite B, il est impossible de revenir à la limite A en employant ce procédé; le premier encadrement trouvé n'est ni A, ni B, mais un résultat complexe situé entre les deux et semblant essentiellement dépendre de ce qui a été fait antérieurement.

2) Limites inférieures d'inflammabilité des mélanges air-acétylène-acétone sous pression atmosphérique.

A. — Cas de l'acétylène pur.

En se plaçant dans les mêmes conditions que dans l'alinéa A du paragraphe précédent, nous avons déterminé les limites inférieures d'inflammation de mélanges d'air et d'acétylène pur à 99,5 %.

1° Aspect des flammes observées.

L'apparence des flammes que l'on obtient est bien en accord avec ce que d'autres auteurs ont observé. Elles sont bleutées et très peu éclairantes; il faut faire l'obscurité dans la pièce pour être certain de les apercevoir. Quant à la forme, elle dépend de l'orientation du tube, mais de façon générale, nous n'avons rien à modifier à leur sujet de ce que nous avons déjà dit à propos des flammes que l'on observe pour des concentrations en acétylène voisines des limites supérieures d'inflammabilité.

La vitesse de ces flammes dépend du diamètre des tubes utilisés et de leur orientation. Comme dans le cas des limites supérieures, au début de la propagation, sur quelque 4 ou 5 cm au delà du plan de l'étincelle, la vitesse de la flamme est rapide et difficile à apprécier, mais au delà elle prend un régime uniforme correspondant à une valeur de cette vitesse de l'ordre de quelques décimètres par seconde; et elle conserve ce régime jusqu'à l'extinction.

2° Résultats.

Les expériences qui conduisent aux valeurs des limites inférieures n'ont pas la complexité de celles que nous avons mises en œuvre pour la détermination des limites supérieures. Toutes sont reproductibles et l'encadrement des limites inférieures ne présente aucune difficulté.

Les phénomènes qui marquent le passage par la limite sont progressifs ; ainsi au voisinage immédiat de celle-ci, alors qu'un mélange à peine un peu plus riche brûle d'un bout à l'autre du tube, un mélange légèrement en dessous de ce dernier s'enflamme encore, mais la flamme ne se propage pas de bout en bout ; pour fixer de façon précise un terme à la limite inférieure, nous avons toujours considéré ce cas comme une non-propagation.

L'ensemble des résultats obtenus pour des tubes de 15 à 25 mm de diamètre est groupé dans le tableau XV.

TABLEAU XV.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPA- TION ASCEN- DANTE	PROPA- TION HORI- ZONTALE	PROPA- TION DES- CENDANTE
15	3,09 %	3,24 %	3,25 %
20	3,07 %	3,20 %	3,25 %
25	3,07 %	3,17 %	3,25 %

3° Discussion des résultats.

Les chiffres trouvés sont intermédiaires entre les résultats donnés par d'autres auteurs. Pour le tube de 25 mm, les limites inférieures que nous donnons sont plus élevées que celles trouvées par A. G. WHITE (41) ; par contre pour le tube de 20 mm, nos résultats sont plus faibles que ceux donnés par LE CHATELIER.

Ces divergences sont dues d'une part aux longueurs différentes des tubes utilisés pour les essais, facteur que l'on connaissait déjà ; d'autre part, plus probablement au défaut d'homogénéité des mélanges gazeux étudiés par nos prédecesseurs. Il est probable que ces écarts lui soient dus, étant donné la façon dont ces mélanges sont réalisés dans leurs dispositifs expérimentaux.

B. — Cas de l'acétylène saturé d'acétone.

Dans des conditions identiques à celles de l'alinéa B, 1^{er} paragraphe, nous avons déterminé les limites inférieures d'inflammabilité de mélanges ternaires air-acétone-acétylène avec le mélange comburant. :

21,0 % d'acétone,
78,9 % d'acétylène.

Nous n'avons rien à changer aux constatations que nous avons déjà faites relatives aux limites inférieures d'inflammabilité de mélanges binaires air-acétylène pur. Les résultats sont les suivants (tableau XVI).

TABLEAU XVI.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPA- GATION AS- CENDANTE	PROPA- GATION HO- RIZONTALE	PROPA- GATION DES- CENDANTE
15	2,91 %	3,05 %	3,14 %
20	2,89 %	3,00 %	3,13 %
25	2,86 %	2,97 %	3,14 %

Pour le tube de 25 mm et de 50 cm de long, on connaît les limites inférieures d'inflammabilité des mélanges air-acétone (50) ; ceci peut nous permettre de comparer les résultats trouvés aux résultats calculés en appliquant la loi d'additivité de LE CHATELIER ; les limites calculées sont les suivantes (tableau XVII).

TABLEAU XVII.

DIAMÈTRE DU TUBE EN MM	PROPA- GATION AS- CENDANTE	PROPA- GATION HO- RIZONTALE	PROPA- GATION DES- CENDANTE
25	2,85 %	2,97 %	3,12 %

Aux erreurs expérimentales près la formule

$$L = \frac{100}{\frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2} + \text{-----}}$$

est donc applicable et permet de prévoir les limites inférieures du mélange ternaire air-acétone

acétylène ; il faut toutefois remarquer que les deux limites inférieures de l'acétylène et de l'acétone sont fort peu différentes l'une de l'autre ; les deux gaz sont presque substituables l'un à l'autre en proportions quelconques ; ceci explique une bonne vérification de la formule précédente, même si les mécanismes de combustion des deux gaz interfèrent l'un avec l'autre.

C. — Cas d'acétylène contenant très peu d'acétone.

Nous avons voulu clore cette série de mesures en déterminant les limites inférieures d'inflammabilité du gaz s'échappant des bouteilles industrielles d'acétylène comprimé et dissous dans l'acétone, quand celle-ci sont pleines.

En se plaçant dans les mêmes conditions qu'à l'alinéa C du précédent paragraphe, c'est-à-dire avec une bouteille accusant 14 kg de pression interne, à 16° C, en détendant les gaz à la pression atmosphérique, les limites trouvées sont les mêmes aux erreurs d'expérience près que celles que nous avons trouvées pour l'acétylène pur, c'est-à-dire celle du tableau XV. Ceci s'explique parfaitement étant donné la faible teneur (0,15 %) du carburant en acétone d'une part, et la quasi-égalité des limites inférieures d'inflammation de l'acétylène et de l'acétone ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer.

3) Quelques idées générales.

Avant d'aller plus avant, essayons de dégager un bilan même provisoire des divers faits que nous avons successivement rencontrés.

Au fond, la conception qui voudrait que l'on regardât les limites d'inflammabilité d'une espèce chimique déterminée comme de véritables constantes physiques est difficile à soutenir. Pendant trop longtemps, seuls ont été trouvés dignes d'intérêt l'état initial d'un système susceptible de brûler et son état final après combustion complète. Pendant trop longtemps on a laissé dans l'ombre l'étude même des phénomènes qui avaient lieu pendant la combustion.

Rien d'étonnant par conséquent à ce que l'on ait appliqué à cette chimie particulière les connaissances qu'apportait la chimie classique et qu'on ait pu croire pendant un demi-siècle qu'un gaz incombustible par lui-même ou inerte ne modifiait les limites d'inflammabilité d'un gaz que par la dilution qu'il apportait, ou que le mélange de deux produits inflammables se comportait comme si chacun d'eux agissait isolément. Nous ne voulons pas dire que ces conceptions n'aient rendu aucun service ; en fait, à cette époque, il était impossible de suspecter la com-

plexité de la combustion d'un gaz même élémentaire comme l'oxyde de carbone par exemple.

Personne n'avait fait de mesures aussi précises que celles que l'on fait de nos jours ; l'on ne s'inquiétait pas de faire des vides aussi poussés dans les récipients qui servaient aux expériences ; et il n'était jamais question de purifier l'atmosphère que l'on utilisait, même pas de son humidité.

Aussi, avec aussi peu de précautions, n'y a-t-il rien d'étonnant que bon nombre de phénomènes aient été noyés dans les erreurs expérimentales et que l'on ne s'en soit pas aperçu.

Or, à l'instant même où un produit est en train de brûler, une succession considérable de réactions se produit que nous commençons à peine à entrevoir. Les limites d'inflammabilité de ce gaz sont en liaison directe, cela va de soi, avec l'ensemble de ces réactions. Il faut donc se montrer très prudent quand on en envisage le comportement où l'évolution en face de tel ou tel élément quel qu'il soit, qu'il soit inflammable lui-même ou inerte, que ce soit un corps étranger ou même un produit de la combustion.

Si on peut encore user du mot d'« infraction » aux lois que les pionniers des phénomènes de la combustion avaient établies, nous les classerons en deux catégories. Deux ordres d'effets peuvent se produire : ceux que nous pourrions appeler du premier ordre se traduisent par des variations importantes des limites par rapport aux résultats auxquels on pourrait s'attendre en considérant les causes qui les manifestent sous l'aspect où la chimie classique nous les présente : nous pensons à l'action de l'humidité sur les limites inférieures du cyanogène, à l'action de l'azote de l'air sur les limites supérieures de l'oxyde de méthyle, à l'action de l'acétone sur les limites supérieures des mélanges air-acétylène..., etc... Dans les cas que nous avons étudiés, ces actions sont certainement des modifications radicales du processus de la combustion. Dans le cas du cyanogène, nous avons pu imaginer avec quelques certitudes ce qui pouvait se produire. Il est bien évident que pour des cas plus complexes, il nous faudra attendre d'autres renseignements avant de pouvoir suggérer une interprétation rationnelle. Mais là, le premier pas est fait puisque nous en connaissons la cause.

D'autres effets, au contraire peuvent être considérés comme du second ordre et produisent des fluctuations assez faibles. Nous en avons déjà vu l'exemple soit avec le cyanogène, soit avec l'oxyde de méthyle ; bien souvent on peut les mettre au compte de modifications de l'état de

la paroi du récipient dans lequel se font les essais. Là aussi en dernière analyse, c'est encore le processus chimique de la réaction de combustion elle-même qui doit être mis en cause.

CHAPITRE IV

Vitesse de propagation des flammes en tubes fermés pour des mélanges de méthane ou de gaz naturel de Saint-Marcet avec de l'air. **Influence de l'état de la paroi [(46) et (47)].**

Jusqu'ici, nous nous sommes occupé des limites d'inflammabilité d'un certain nombre de mélanges gazeux combustibles et nous avons réussi à montrer qu'indépendamment des facteurs déjà connus, elles dépendaient aussi du mécanisme de la combustion elle-même. Comme il n'est pas possible de dissocier l'existence d'une limite d'inflammabilité d'un mélange de celle de sa combustion proprement dite et partant de la vitesse avec laquelle se déplace la flamme, un corollaire nécessaire de la variation d'une limite avec un changement dans le mécanisme de la combustion devait être une variation parallèle de la vitesse de déplacement du front de flamme de cette combustion.

Nous allons donc consacrer ce chapitre à l'étude expérimentale de la propagation d'une flamme dans un tube fermé et nous verrons que nos mesures confirment là encore nos conclusions des chapitres précédents.

Un très grand nombre d'auteurs (1) se sont penchés sur les problèmes posés par la déflagration. En 1882, MALLARD et LE CHATELIER (32) proposèrent pour la première fois une théorie thermique permettant d'expliquer dans une certaine mesure la propagation de flamme dans les mélanges gazeux combustibles.

D'après eux, lorsqu'une tranche d'un mélange gazeux (contenu par exemple dans un tube cylindrique) est le siège d'une combustion vive, la chaleur dégagée par cette combustion est transmise à la tranche suivante dont la température s'élève. Lorsque cette tranche atteint la température d'inflammation, elle brûle à son tour et ainsi de suite. Si on ajoute à cette hypothèse de base les données d'une mécanique des fluides élémentaires nous possédons les explications d'un certain nombre de constatations : soit les variations de la vitesse de la flamme avec tout ce qui peut modifier les échanges thermiques, nature et dimensions de la paroi, diamètre du tube..., etc..., soit ses fluctuations avec tout ce qui peut agir

sur la distribution des fluides dans la canalisation où se propage la flamme : phénomène de convection ou de turbulence donnant à la flamme un caractère vibratoire : sens de propagation, ... etc..., ces considérations permirent à MALLARD d'abord, puis à MALLARD et LE CHATELIER d'établir une formule donnant la valeur de cette vitesse dans certain cas, principalement quand on a affaire à une propagation uniforme non perturbée par des phénomènes relevant plutôt de la dynamique des fluides. Dans ces conditions, la vitesse V de ce mouvement est une fonction de la température initiale du mélange combustible, de sa température d'auto-inflammation, de sa température de combustion, de sa conductibilité thermique et des chaleurs spécifiques des gaz du mélange. Cette formule a été vérifiée dans un assez grand nombre de cas, sauf peut-être en ce qui concerne ses variations en fonction de la conductibilité thermique du mélange, où COWARD et JONES (44) ont montré qu'elle n'était pas toujours applicable.

Mais à l'époque où MALLARD et LE CHATELIER établirent cette formule, il n'était pas encore question d'expliquer le phénomène de la combustion en faisant intervenir le mécanisme des réactions et, si leurs hypothèses trouvèrent une confirmation éclatante, c'est principalement que l'on appliquait le résultat de leurs hypothèses à l'étude des flammes à grande vitesse de propagation ; en de telles circonstances, l'énergie calorifique formée par la combustion d'une tranche gazeuse est telle que toutes les autres considérations sont du second ordre devant celles qui font intervenir les facteurs thermiques.

Au contraire, les vérifications étaient mauvaises lorsqu'on cherchait à les appliquer à des flammes se propageant lentement pour des mélanges par exemple dont la composition était voisine de celle des limites.

Mais si nous pensons avec VAN TIGGELEN, que le facteur qui impose son allure au phénomène n'est plus alors le facteur thermique, mais le mécanisme de la combustion lui-même, il nous deviendra possible de justifier ces divers résultats.

Dans une récente publication communiquée en 1947 (45) cet auteur rapporte la justification expérimentale de cette hypothèse et la bonne concordance des faits et du calcul basé sur une telle conception.

Nous sommes heureux de retrouver à cette date des idées auxquelles nous avons été conduit simultanément par des chemins différents. Leurs vérifications nous permettra de donner plus de poids à nos propres résultats.

Dispositif expérimental.

La plupart des recherches sur le mécanisme de la propagation d'une déflagration et sur sa vitesse ont été faites jusqu'à présent dans des tubes larges, ouverts soit aux deux extrémités, soit à une seulement. Nous avons jugé intéressant d'étudier ces phénomènes dans des tubes de 15 mm de diamètre fermés aux deux extrémités où la mise de feu du mélange est assurée par une étincelle entre deux électrodes placées à une extrémité du tube.

Cette étude n'avait jamais été faite. Le remplissage du tube est réalisé par une méthode déjà décrite (Deuxième partie, chapitre I) sur laquelle nous ne reviendrons pas.

Quant à l'étude cinématique, nous l'avons réalisée par l'emploi classique de la chronophotographie. Plusieurs difficultés ont dû être résolues pour pouvoir tirer parti de cette méthode. Le phénomène à fixer sur la pellicule photographique est d'abord très peu lumineux ; par ailleurs, et comme nous le verrons par la suite, les photographies doivent être des instantanés rapides, à cause de la vitesse assez importante de la flamme et ne pas être trop rapprochées pour qu'on puisse les distinguer aisément les unes des autres. Ces considérations nous ont conduit à adopter une optique très lumineuse, en l'espèce l'objectif d'un Contax ouvert à $F : 1,5$ dont le rendement a été accru par métallisation des surfaces optiques.

Celui-ci d'ailleurs ne s'est trouvé utilisable qu'avec l'emploi d'un film ultra-rapide, de l'Agfa 24°/10 D.I.N. associé à un révélateur très dur, car un révélateur à grain fin ne permettait plus d'avoir une impression même dans les meilleurs conditions d'emploi. L'obturateur de la chambre photographique, pièce essentielle de l'appareillage, était constituée par un disque tournant devant l'objectif et percé d'une ou plusieurs ouvertures radiales selon les cas, donnant des instantanés du 1/100^e au 1/300^e de seconde. Ce disque était entraîné par un moteur asynchrone synchronisé faisant 1.500 t/m ; la transmission était assurée au moyen d'une courroie sans fin. Comme de légères imperfections dans la démultiplication des poulies, ou même un glissement de la vitesse de rotation du rotor étaient à craindre, il a été nécessaire de mesurer séparément la vitesse de rotation de ce disque.

Il a été très facile d'y arriver avec précision par stroboscopie au moyen du disque lui-même, d'une lampe au néon, en déterminant la période d'extinction d'un des plateaux de la lampe alimentée par le secteur sur lequel est branché le moteur. Elle a été trouvée égale à 1.480 t/m.

La photographie d'une expérience une fois développée et fixée, est agrandie linéairement une dizaine de fois. Les mesures sont faites sur l'agrandissement. L'échelle des longueurs est définie soit par détermination directe du coefficient d'agrandissement sur l'agrandisseur, soit par mesure sur la photo agrandie de la distance existant entre les images de deux entes lumineuses placées à côté du tube et dont la distance a été préalablement mesurée directement.

Causes d'erreurs.

Les sources d'erreurs sont les suivantes : indépendamment de l'imprécision assez faible qui règne toujours sur la composition du mélange, nous pouvons avoir une certaine incertitude dans la mesure des temps, car la périodicité du secteur alternatif n'est garantie qu'à 1,5 % près et cela a sa répercussion sur la vitesse de rotation du moteur. Toutefois, les variations de la fréquence absolue de 50 périodes sont lentes et nous admettons qu'elles n'interviennent pas dans nos mesures. Une deuxième cause d'erreur beaucoup plus importante est l'interprétation de la photographie. Il est souvent difficile d'apprécier la superposition de deux images successives de la flamme, surtout lorsque celle-ci oscille. Aussi pour diminuer l'incertitude qui en résulte nous sommes-nous attaché à lire attentivement ces photographies et surtout, par ailleurs, à avoir sur cet agrandissement le plus grand nombre d'images possible du front de flamme, en général de 20 à 50, voire même 100. Ceci permet d'avoir une valeur assez faible de l'erreur relative commise sur les temps.

Cette erreur est faible, même négligeable au voisinage des limites d'inflammabilité où la propagation est régulière, mais prend davantage d'importance loin des valeurs limites.

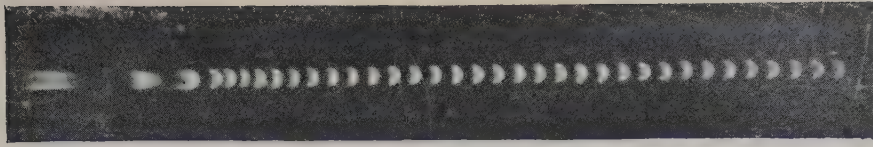
Les diverses déterminations expérimentales dont ce travail a été l'objet ont porté principalement sur du méthane pur, préparé à partir du carbure d'aluminium et purifié, puis sur du gaz naturel de Saint-Marcet.

**1) Étude des divers mécanismes
de propagation de la flamme du méthane.
Influence de l'histoire antérieure du tube.**

a) Étude cinématique des divers mécanismes de propagation.

Indépendamment des oscillations qui ont toujours lieu au début de l'inflammation de n'importe quel mélange inflammable, plusieurs mécanismes de propagation peuvent avoir lieu suivant le mode de concentration du mélange.

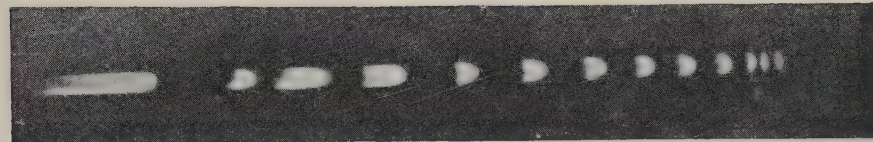
PLANCHE I



D
I



A
22



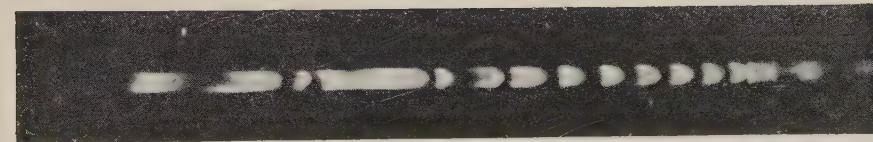
D
27



D
6



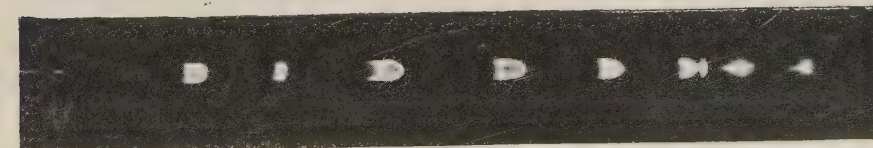
F
19



E
35



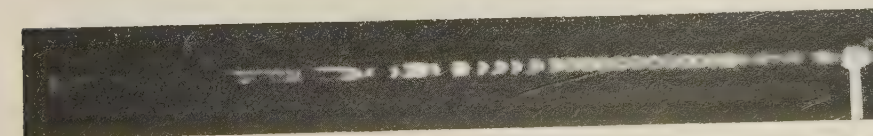
L
11



A
17

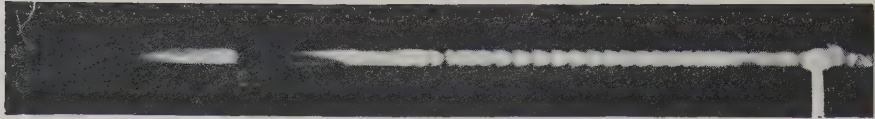


L
33

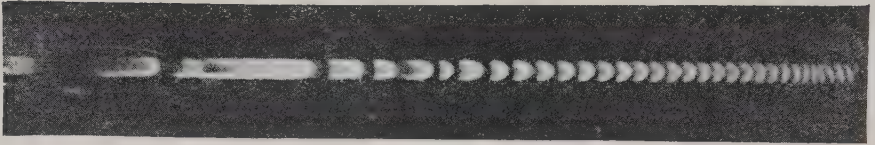


H
33

PLANCHE II



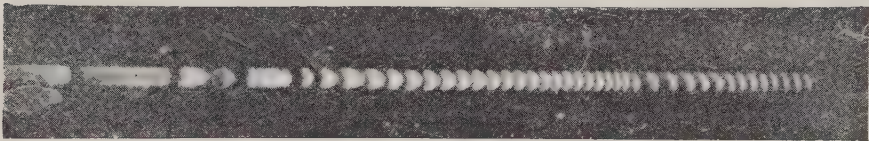
H₃₁



D₁₆



M₈



E₃



M₁₇



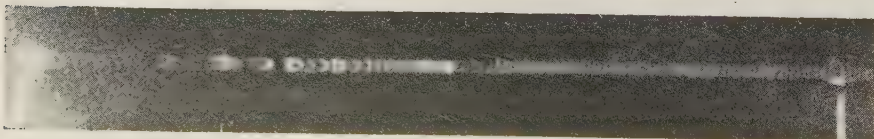
K₁₁



M₁₀



K₂



M₁₂

1° Au voisinage immédiat de la limite supérieure après les oscillations du départ de la flamme dont la durée et l'amplitude sont très faibles, prend naissance un mouvement pratiquement uniforme qui se propage sans modification jusqu'à l'autre extrémité du tube (D_1). La vitesse de ce mouvement croît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la concentration limite elle-même (A_{22}).

2° Quand on s'éloigne de la limite supérieure d'inflammabilité, après les mouvements pratiquement uniformes que nous venons de décrire, dont la vitesse s'est accrue lentement, apparaît d'abord une discontinuité dans le voisinage de l'extrémité du tube opposée aux électrodes.

Le mouvement régulier qui avait succédé aux oscillations du début se ralentit légèrement sur un trajet de quelques centimètres, puis la flamme semble s'arrêter comme si les gaz brûlés qui se trouvent derrière le front de la flamme avaient à comprimer les gaz non brûlés qui se trouvent de l'autre côté de celui-ci ; enfin la flamme repart avec une vitesse plus faible que celle qu'elle avait dans la phase précédente du mouvement (D_{17} - D_6).

3° Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cette dernière concentration, la discontinuité entre les deux dernières phases, d'abord près de l'extrémité du tube, s'écarte légèrement de l'extrémité où elle a pris naissance (F_{19}) puis le phénomène se complique. La dernière phase du mouvement au lieu de se poursuivre normalement jusqu'au bout du tube, s'interrompt brusquement pour donner naissance à un mouvement du front de flamme très rapide, en même temps que la fin de la propagation dans le tube s'accompagne d'un coup de bélier brutal nettement audible (E_{35}). Simultanément, les images du front de flamme deviennent beaucoup moins nettes, peut être à cause des oscillations dont le mélange des gaz non brûlés est le siège (L_{11}).

Dans ce dernier cas, le phénomène global se décompose ainsi qu'il suit : d'abord les oscillations du début, auxquelles fait suite un mouvement sensiblement régulier de la flamme jusqu'aux $2/3$ du tube. Ce mouvement se ralentit légèrement, puis brusquement la flamme semble devenir stationnaire un instant très court, comme s'il y avait une compression par les gaz brûlés des gaz non brûlés, puis elle repart plus lentement en s'acheminant ainsi d'abord, d'un mouvement régulier jusqu'au fond du tube. Si le mélange est un peu plus pauvre, ce dernier mouvement s'arrête quelque temps après avoir commencé, pour donner naissance à un mouvement du front de flamme très rapide.

La longueur sur laquelle ce phénomène se produit est d'abord d'autant plus importante que nous sommes plus loin de la limite supérieure, puis diminue graduellement jusqu'à s'effacer (A_{17} - L_{33} - H_{33} - H_{31}).

4° Alors le mécanisme du mouvement est relativement simple. Après les oscillations du début, on a un mouvement sensiblement régulier, puis un ralentissement de celui-ci terminé par un arrêt de la flamme et celle-ci repart alors d'un mouvement un peu plus lent jusqu'à l'autre extrémité du tube (D_{16}).

Somme toute, les choses se passent sensiblement comme dans le cas du deuxième alinéa.

Si on se rapproche à nouveau de la limite inférieure, le mécanisme de propagation reste en gros le même.

La dernière phase du mouvement tel qu'elle vient d'être décrite se produit d'abord plus tôt, donc plus loin de l'extrémité supérieure du tube, A ce moment là, la flamme après le temps d'arrêt très léger marqué sur la photographie par une image plus nette (M_8) repart vers le bout en s'infléchissant comme si les gaz brûlés remontaient vers le bout du tube et se mélangeaient aux gaz non brûlés (E_3 - M_{17} - K_{11}).

Plus près encore de la limite inférieure, l'inflexion de la flamme se déplace encore vers le bas (M_{10}). A partir de cet instant (nous sommes dans le voisinage de la limite inférieure) la flamme ne semble plus comporter, après les oscillations du départ, qu'une seule phase et elle semble se propager uniformément (K_2 - M_{12}).

b) Variation des vitesses moyennes de déplacement de la flamme en fonction des concentrations du mélange.

La vitesse de déplacement du front de flamme dépend donc de sa position dans le tube et de la concentration du mélange ; elle dépend aussi comme nous le verrons ultérieurement de l'histoire antérieure du tube.

Bien entendu, l'ensemble des expériences dont l'étude nous a permis de faire l'exposé précédent a été fait avec un état du tube aussi identique à lui-même que possible.

Chacune des expériences précédentes a été faite après avoir lavé le tube avec le mélange sulfochromique, l'avoir rincé à l'eau distillée puis séché pendant vingt minutes sur le vide (10^{-4} mm) d'une trompe à vapeur de mercure. Nous avons en effet montré dans les chapitres précédents que l'histoire antérieure de l'état du tube importait beaucoup dans la valeur des limites d'inflammabilité. Il n'y avait aucune raison pour que les mêmes faits n'aient pas une

importance analogue dans l'étude des vitesses de propagation de la flamme, phénomène connexe de l'étude des limites d'inflammabilité.

Le passage de l'un à l'autre des mécanismes de propagation se faisant d'une façon continue, il ne peut être question pour chaque concentration d'étudier la variation de la vitesse instantanée en fonction de la distance du front de flamme à une des extrémités du tube. Nous avons simplement donné dans l'alinéa précédent l'allure générale des variations de cette vitesse pour chacun des cas typiques de propagation dont nous avons essayé de faire l'analyse.

Ces indications ne sont autres, d'ailleurs, que la traduction grossière des enregistrements photographiques.

Pour ne point s'embarrasser des variations de la vitesse instantanée, nous avons étudié les variations de la vitesse moyenne définie comme quotient de la longueur du tube prise entre deux repères (pratiquement toute la longueur du tube) par le temps mis par la flamme pour parcourir cette distance.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le diagramme VII.

Les vitesses moyennes de propagation de la flamme sont faibles au voisinage des limites, de l'ordre de 20 à 30 cm/sec au voisinage de la limite inférieure, de l'ordre du double au voisinage de la limite supérieure.

Elles croissent très rapidement dès que la concentration du mélange s'éloigne des valeurs limites pour atteindre environ 250 cm/sec pour une valeur de la concentration du mélange nettement plus pauvre que la moyenne arithmétique des concentrations correspondant aux limites d'inflammabilité. Autrement dit, les vitesses croissent plus rapidement du côté de la limite inférieure d'inflammabilité que du côté de la limite supérieure.

A ces vitesses moyennes, nous avons comparé la vitesse du mouvement sensiblement régulier qui suit les oscillations du début de la propagation de la flamme, avant que celle-ci ne se ralentisse et que la vitesse n'adopte une nouvelle allure. Cette vitesse, sauf au voisinage même de la limite inférieure, est toujours plus faible que la vitesse moyenne ; mais alors que la différence est peu sensible au voisinage des limites, cette vitesse devient presque moitié de la vitesse moyenne lorsque le mélange a une concentration voisine de la moyenne arithmétique des concentrations limites.

La valeur importante de la vitesse moyenne est donc à imputer à la valeur élevée des vitesses des oscillations du début, dont l'amplitude et la

vitesse sont d'autant plus importantes qu'on est plus loin des limites d'inflammabilité

Par ailleurs, l'expérience montre que la valeur de cette vitesse demeure sensiblement constante (à une très faible variation relative près, peut-être 3 à 5 %) pour des concentrations différentes de près de 2 %, de 9 à 11 %, puis diminue très rapidement.

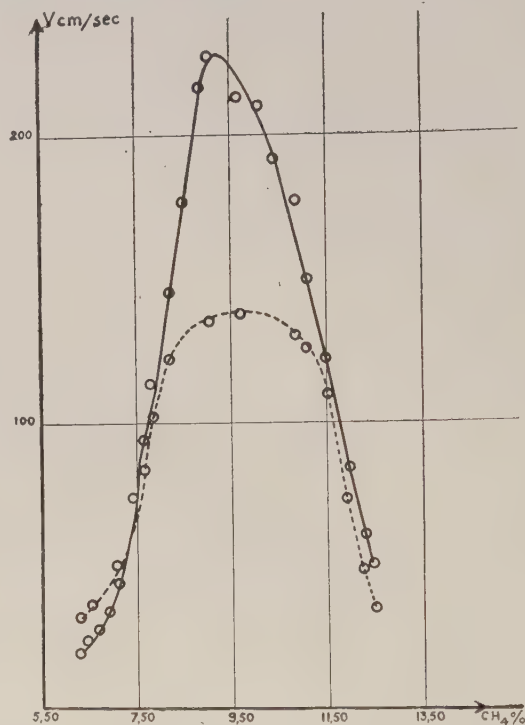


Diagramme VII.

c) Étude du facteur : état des parois.

Enfin, nous avons étudié l'influence du facteur histoire antérieure du tube avant sa mise en expérience. Cette influence est manifeste et suivant le traitement qu'on lui fait subir les résultats peuvent être fort différents.

Ainsi nous avons fait toute une série d'expériences en lavant le tube dans une expérience et pas dans l'autre.

Pour entraîner une parfaite reproductibilité des expériences et obtenir des résultats concordants, il a été nécessaire de les effectuer presque mécaniquement et principalement de faire intervenir toujours le même laps de temps entre les différentes opérations. Avec le même mélange gazeux, deux essais d'inflammation sont tentés : l'un après avoir lavé le tube au mélange sulfochromique, l'avoir rincé, puis séché sous le vide

d'une trompe à vapeur de mercure pendant 20 minutes ; l'autre après avoir observé la propagation de la flamme de l'expérience précédente dans le tube et l'avoir simplement vidé, jusqu'à concurrence d'un vide de 10^{-2} mm, des produits de la combustion.

Pour un même mélange gazeux, on obtient deux photographies différentes, où non seulement les vitesses moyennes peuvent différer du double ou du triple, mais encore où les mécanismes de propagation sont totalement différents.

Nous avons rassemblé sur le diagramme VIII les résultats relatifs aux variations des vitesses moyennes définies comme précédemment, en fonction de la concentration du mélange. On peut juger sur une même verticale de la différence existant entre les valeurs de ces vitesses. Ces différences sont d'autant plus marquées que l'on se trouve à la fois loin des limites et loin de la zone du maximum des vitesses, c'est-à-dire pratiquement sur les deux branches descendantes de la courbe en cloche.

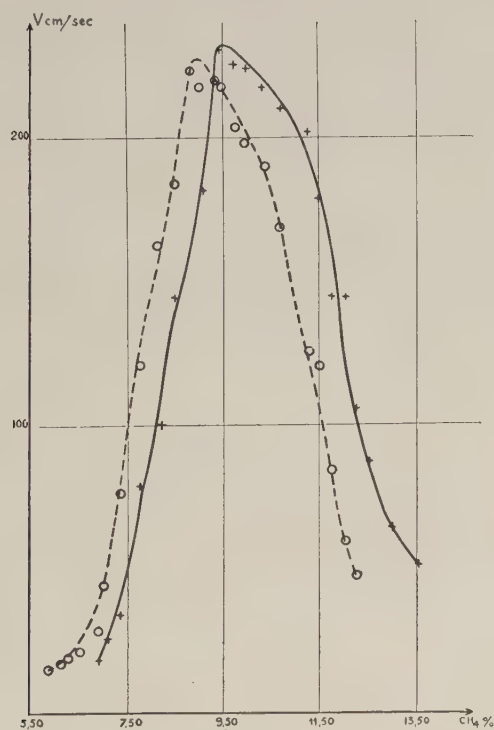


Diagramme VIII.

Elles sont toujours telles qu'il n'est jamais possible de les considérer comme des erreurs expérimentales en envisageant dans le sens le

plus défavorable toutes les causes d'erreurs successives que nous avons exposées.

Il ressort de l'examen de ce diagramme que le fait de laver le tube dans une expérience et pas dans l'autre a pour effet pratiquement de décaler la courbe des variations de la vitesse moyenne en fonction des concentrations vers les concentrations décroissantes (c'est-à-dire de diminuer les vitesses de propagation du front de flamme du côté des concentrations voisines de la limite supérieure), au contraire de l'augmenter du côté des concentrations voisines de la limite inférieure.

Aux erreurs expérimentales près, on peut dire que l'influence du lavage du tube n'a pratiquement pas d'effet sur la valeur absolue de la vitesse moyenne, quoique les valeurs du maximum des vitesses soient sensiblement plus faibles dans le cas du tube lavé que dans le cas où il ne l'est pas. Il faut toutefois tenir compte que ce sont là, précisément, les expériences où les erreurs relatives sont les plus fortes, étant donné la faible durée de propagation du phénomène global.

Il est à remarquer que le diagramme des vitesses dans les conditions expérimentales que nous avons précisées et pour la courbe correspondant aux expériences faites avec le tube préalablement lavé est lui-même différent du diagramme VII où le tube était aussi lavé mais cette fois avant chaque expérience.

Ceci met une fois de plus en relief l'extrême importance dans la reproductibilité des phénomènes d'inflammation de l'histoire antérieure subie par le tube lorsqu'on le met en expérience et que son diamètre est suffisamment petit.

2) Étude du mécanisme et des vitesses de propagation de la flamme obtenue avec le gaz naturel de Saint-Marcet.

Nous avons repris la dernière partie de l'étude que nous venons d'exposer avec du gaz naturel de Saint-Marcet ($\text{CH}_4 = 94\%$; $\text{N}_2 = 4\%$; $\text{H} = 0,7\%$; $\text{O}_2 = 0,5\%$; carbures divers : $0,5\%$).

Là encore avec chaque mélange gazeux de gaz naturel et d'air soumis à l'expérience, nous avons fait deux séries concomitantes de mesures, l'une en lavant le tube avant chaque expérience, comme il a été dit au paragraphe précédent, l'autre en se contentant de vider le tube des gaz de la combustion précédente, jusqu'à concurrence d'un vide de 10^{-2} mm de mercure. Sur chaque série séparément, on peut renouveler les mêmes constatations que nous avons faites précédemment au sujet des mécanismes de propagation du front de flamme : les expériences ayant été faites dans le même tube, les

mécanismes de propagation sont identiques, aux valeurs près des concentrations du mélange air-gaz naturel.

L'étude des variations de la vitesse moyenne en fonction de la concentration du mélange conduit encore au tracé de deux courbes décalées l'une par rapport à l'autre (diagramme IX) ; l'une correspond aux limites $L_1 = 5,85\%$: $L_2 = 12,65\%$: l'autre à $L_2 = 6,36\%$, $L_2 = 13,84\%$.

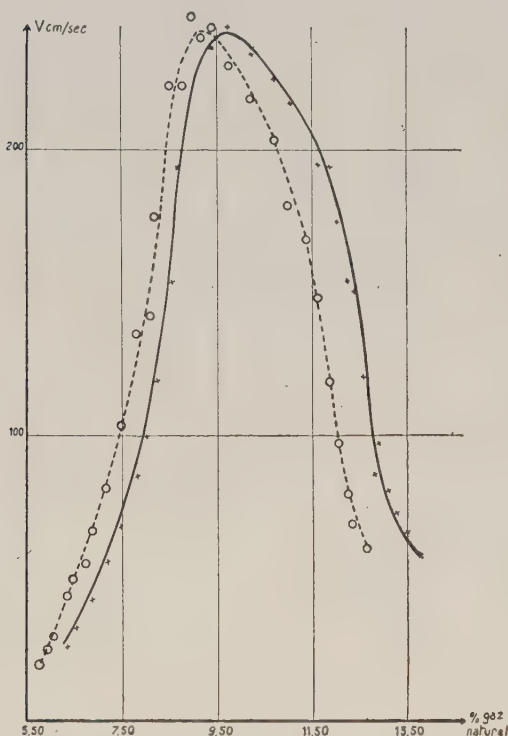


Diagramme IX.

Les résultats que nous venons de rapporter mettent très nettement en évidence l'influence considérable de l'état de la paroi ou, d'une manière plus exacte, l'influence de l'histoire antérieure de la paroi sur la vitesse des flammes dans les mélanges d'air avec le méthane ou avec du gaz naturel à forte teneur en méthane (94 %).

Il nous serait parfaitement impossible d'interpréter ces faits en ne faisant appel qu'aux hypothèses de MALLARD et LE CHATELIER.

Entre deux expériences successives et donnant des vitesses différentes, il n'y a aucun changement des constantes purement thermiques des mélanges ; il ne devrait donc pas y avoir de variation de vitesse.

Pour expliquer leur existence, il faut admettre qu'en fait la propagation d'une combustion doit

être la résultante de deux composantes : d'une part des échanges thermiques entre gaz frais et gaz brûlés ou en train de brûler ; d'autre part des réactions chimiques, peut-être pas instantanées, mais en tout cas très rapides.

Dans certains cas, la vitesse de ces dernières réactions deviendrait très grande et la propagation de la flamme ne serait alors pratiquement plus réglée que par la vitesse des échanges thermiques ; la vitesse de la flamme serait alors pratiquement contrôlée par des formules du type de celle de LE CHATELIER ; cela expliquerait le peu de différence que nous trouvons pour un mélange déterminé entre les vitesses correspondant à des états de parois différents.

Dans d'autres cas au contraire, la vitesse du mécanisme chimique de la combustion impose son allure aux échanges purement thermiques et la vitesse de propagation de la flamme est surtout celle de la composante chimique. C'est ainsi que, en se basant sur cette hypothèse, VAN TIGGELEN a pu démontrer dans son récent mémoire qu'il y avait bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la vitesse du front de flamme donné par un mélange d'air et de méthane. Il suppose qu'une tranche gazeuse en brûlant émet des centres actifs que nous pourrions tout aussi bien appeler radicaux ou atomes libres et que c'est surtout de la vitesse de diffusion dans la tranche voisine non brûlée et de la multiplication par ramification des centres actifs intervenant dans le mécanisme en chaîne dont relève la combustion que dépend la vitesse de la combustion vive. Il est dès lors bien évident que vont intervenir dans le mécanisme de la propagation de la flamme tout ce qui va modifier l'existence ou la concentration de ces centres actifs.

Tolérons par exemple dans le tube en expérience une concentration très faible des gaz brûlés résultant d'un essai antérieur (10^{-2} mm par exemple) et aussitôt nous pouvons modifier les réactions de ramification des chaînes faisant intervenir ces centres actifs, donc perturber la vitesse de propagation. De même admettons que certains de ces radicaux libres se fixent ou soient absorbés par les parois au moment de la combustion puis remis en circulation par une désorption lente au moment où l'on refait une autre expérience et cela suffit à expliquer que nous puissions avoir des valeurs différentes de la vitesse de propagation de la flamme suivant que nous lavons ou non le tube entre deux expériences.

Et d'ailleurs, le temps lui-même qui s'écoule entre deux expériences consécutives sera égale-

ment un facteur qui interviendra pour modifier les résultats.

Nous l'avons signalé en temps opportun : cette remarque et celle que nous allons faire, montre en effet que l'état des parois est un facteur qui intervient dans le mécanisme des réactions en phase gazeuse. Si en effet on opère avec un tube dont une moitié seulement de la longueur a été traitée au mélange sulfochromique, on pourrait s'attendre à ce que la vitesse de propagation de la flamme soit différente dans les deux parties du tube. Or, l'expérience montre que non seulement la vitesse de la flamme est la même sur toute la longueur du tube, mais qu'elle a la valeur de celle de la partie lavée, que cette dernière se trouve soit au début, soit à la fin du parcours de la flamme.

Ainsi, on en arrive à la conclusion expérimentale qui n'est plus cette fois une simple hypothèse, que la vitesse de propagation de la flamme ne dépend pas seulement des facteurs thermiques, mais qu'intervient également le mécanisme intime de la combustion et cela dans une large mesure.

Conclusion.

Au cours de l'exposé précédent, une brève introduction a d'abord rappelé nos connaissances sur le mécanisme de combustion au moment où nous avons commencé notre travail vers 1944.

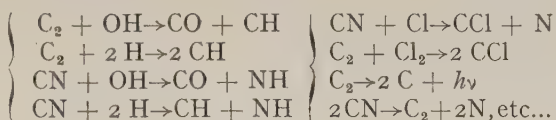
Pendant longtemps, une combustion n'a été qu'un état initial avec un mélange d'un combustible et d'un comburant et un état final avec des gaz brûlés, entre autres de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau.

On ne s'intéressa à ce qui se passait dans la flamme que lorsqu'il devint indispensable de le faire pour pouvoir expliquer certains phénomènes. Nous avons rappelé à quelles difficultés se heurtaient les diverses théories qui avaient essayé d'exprimer le processus d'une combustion. Quelles qu'elles fussent, elles avaient été conduites à admettre l'existence transitoire et pratiquement instantanée de produits intermédiaires. Ces corps avaient d'abord été choisis parmi ceux que l'on connaissait. Mais devant l'insuffisance des résultats, on avait fait appel à d'autres formations instables et douées d'une grande réactivité que l'on avait également supposé être des radicaux libres, par analogie avec les expériences de PANETH. Nous avons rappelé la confirmation que cette dernière hypothèse avait reçue lorsqu'on avait pu identifier la présence de ces radicaux libres dans les flammes en les analysant spectrographiquement.

A la liste de ceux dont on avait pu dresser l'inventaire, nous avons ajouté le radical ClO dont nous avons constaté la présence dans une flamme d'hydrogène brûlant dans une atmosphère de chlore et d'oxygène.

Ce radical se retrouve dans la combustion du chlorure de méthyle. Dans ce dernier cas, où l'analyse spectrographique de la flamme n'avait pas été faite, comme tant d'autres déjà étudiés, nous avons montré l'embarras dans lequel on se trouve pour établir la succession des diverses réactions qui se produisent et qui mettent nécessairement en jeu les radicaux que l'analyse a permis de déceler et d'autres, qui ne sont pas visibles au spectrographe.

Dans ce domaine, notre ignorance était jusqu'ici complète. Par des additions judicieuses de certains gaz à du cyanogène et en observant spectrographiquement les flammes ainsi obtenues, nous avons pu démontrer certaines des relations qui peuvent exister entre ces radicaux libres : en particulier, prises parmi les plus importantes :



Indépendamment des preuves supplémentaires apportées à l'existence de ces réactions, l'étude des variations du rayonnement total d'une flamme de cyanogène en fonction de l'addition d'un certain nombre de produits, dont l'oxyde azotique NO, nous a permis de donner un mécanisme de la combustion du cyanogène uniquement basé sur des faits expérimentaux et rendant compte de toutes les observations faites.

Cette étude inédite nous a même conduit à prévoir l'existence de deux nouveaux radicaux libres CI et CBr que l'observation spectrographique n'a pas encore mis en évidence.

Dans une seconde partie de l'exposé de nos recherches, nous avons montré que l'étude des limites d'inflammabilité d'un mélange combustible quelconque est en relation étroite avec la cinétique de la combustion. C'est en déterminant les limites du cyanogène avec de l'air, d'abord sec puis humide, que nous avons constaté qu'il était impossible d'expliquer leurs différences considérables sans faire appel à des mécanismes de propagation différente.

Les réactions entre radicaux libres dont nous avons montré l'existence dans la première partie de notre exposé trouvait là tout naturellement leur place et permettait la justification

qualitative de ces phénomènes. L'humidité contenue dans l'air n'est pas, en fait, la seule que l'on ait à faire intervenir ; celle qui provient d'une expérience précédente et qui a pu être libérée même par une combustion lente suffit à modifier le mécanisme d'une combustion et par conséquent agit parallèlement sur les limites d'inflammabilité. Nous l'avons constaté avec l'oxyde de méthyle en caractérisant pour une série de tubes ses limites, non encore déterminées, avec l'air et l'oxygène. Là également, il est impossible d'admettre que l'azote atmosphérique ne joue seulement que le rôle d'un diluant ; si l'on admet cette hypothèse, il est possible de calculer à partir des limites avec l'oxygène les valeurs de celles que l'on obtiendrait avec un mélange d'oxygène et d'azote :

La confrontation du calcul avec l'expérience montre que nécessairement l'azote doit intervenir dans la combustion et qu'il y joue le rôle d'un inhibiteur.

Ces exemples ne suffisaient pas, à notre gré, à prouver l'étroite relation qu'il y a entre la cinétique de la combustion d'un mélange et ses limites d'inflammabilité. Nous avons repris l'étude des mélanges ternaires d'acétylène, d'acétone et d'air cependant déjà connue ; non seulement l'influence de l'acétone sur la valeur des limites ne peut s'interpréter qu'en faisant appel à une variation du mécanisme de combustion provoquée par l'acétone, mais nous avons constaté qu'avec l'acétylène et l'air seuls, les parois du tube dans lequel se faisaient les déterminations intervenaient elles-mêmes par leur histoire antérieure pour modifier les limites et principalement leurs valeurs supérieures.

Chaque fois, nous avons déterminé avec précision les valeurs des limites d'inflammabilité de chacun des cas que nous avons étudiés.

Nous l'avons fait avec un appareillage que nous avons mis au point spécialement pour éviter les principales critiques que l'on peut faire à ceux qui nous ont précédés dans ce travail.

Enfin, si un changement dans le mécanisme d'une combustion se traduit par un déplacement des limites d'inflammabilité du mélange, il doit comme corollaire, modifier également les vitesses de propagation de la flamme. C'est ce que nous avons vérifié avec le méthane ; et un gaz naturel à haute teneur en méthane ; cela a été pour nous l'occasion de faire l'étude de la propagation d'une déflagration en tube fermé par la méthode chronophotographique et de constater une fois de plus que le changement d'un mécanisme de combustion pouvait être imputé à un état des parois différent

suivant qu'elles ont été en contact ou non avec les gaz brûlés d'une précédente combustion.

La conclusion pratique de notre travail est donc l'introduction du facteur mécanisme de combustion parmi ceux dont dépendent les limites d'inflammabilité d'un mélange ; un changement de ce mécanisme peut être provoqué par un corps quelconque même inerte ; ce changement nous est révélé par une variation souvent importante des valeurs des limites, mais sa nature intime ne nous sera connue que le jour où l'on aura pu étendre à toutes les combustions le travail que nous avons esquissé à propos du cyanogène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PAUL LAFFITTE. La combustion des mélanges gazeux. *Traité de Chimie minérale* de P. PASCAL, t. I.
- (2) PANETH.
- (3) BONE and TOWNEND D. T. A. Flame and combustion in gases. *Longmans* (1927).
- (4) EGERTON A. C. *Nature*, London, 121-10 (1928).
EGERTON and PIDGEON. *Proc. Roy. Soc. A*, 142, 26 (1933).
EGERTON and UBBELOHDE. *Nat.*, London, 134, 848 (1934).
- (5) NORRISH R. G. W. *Proc. Roy. Soc., A*, 150, 36 (1935).
- (6) BONE and GARDNER. *Proc. Roy. Soc., A*, 154, 297* (1936).
- (7) UBBELOHDE. *Proc. Roy. Soc., A*, 152, 297 (1935).
- (8) LEWIS et VON ELBE. *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 976 (1937).
- (9) PEARSE and GAYDON. Identification of molecular-Spectra. *Chapman* (1945).
- (10) G. PANNETIER et A. G. GAYDON. *Nature*, London, 161, 242 (1948).
- (12) VAYDA W. M. *Proc. Indust. Acad. Sci.*, 7, A, 321 (1938).
- (11) VAIDYA W. M. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 6, A, 122 (1937).
- (13) COLEMAN E. M. and GAYDON A. G. *Trans. Farad. Soc.* (in the).
- (14) UREY H. C. and BATES J. R. *Phys. Rev.*, 34, 1541 (1929).
- (15) J. AMIEL. Oxydes de carbone. *Traité de chimie minérale* de P. PASCAL, t. V.
- (16) K. TAWADA. *Nature*, London, 125, 705 (1930).
- (17) VARET. *C. R.*, 106, 1080 (1888).
- (18) JACQUEMIN. *Bull. Soc. Chim.* (2), 43, 556 (1885).
- (19) G. PANNETIER et A. G. GAYDON. *C. R.*, 225, 1139-40 (1947).
- (20) W. M. VAIDYA. *Proc. Roy. Soc., A*, 112 (1941), p. 356.
- (21) G. PANNETIER. *Chimie et Industrie*, 53, 5 (1945).
- (22) BERL E. et BARTH K. Z. *Physical Chem. Bodenstein Festband* (1931), p. 211-229.
- (23) BERL E. et BARTH K. Z. *Elektrochem*, 39, 74 (1933).
- (24) J. ELSTON et P. LAFFITTE. *C. R.*, 125, 1313 (1947).

- (25) SANDERENS. *Ann. Chim. Phys.*, 25, 509 à 525 (1912).
- (26) SANDERENS. *C. R.*, 158, 228 et 998 (1909).
- (27) TELLIER. *Bull. Soc. Chim.*, 22, 226 (1874).
- (28) ERLÉNMEYER et KRIECHBAUMER. *Ber.*, 1874, 6090.
- (29) WHITE A. G. *Journ. Chim. Soc.*, 121, 1224 à 1270 (1922).
- (30) CONRAD and JONES. *U. S. Département of the Interior, Bureau of mines*, paper 279.
- (31) LE CHATELIER. *C. R.*, 121, 144 (1895).
- (32) LE CHATELIER. *Ann. des mines*, t. IV (1883).
- (33) CLOVES. *J. Soc. Chem. Indt.*, 1896, 15, 701.
- (34) EITNER. *J. Gasbeleucht.*, 1902, 45, 2-31 et seq.
- (35) TECLU. *J. Chem.*, 1907 (II), 75, 212.
- (36) BURREL et OBERFELL. *Tech. paper*, 112. *Bureau of mines U. S. A.* (1915).
- (37) THORNTON. *Phil. Mag.*, 1917 (VI), 33, 190.
- (38) BURREL et GANGER. *Tech. paper of Bureau of Mines*, 150 (1917).
- (39) TERRES. *J. Gasbeleucht.*, 1920, 63, 785.
- (40) BERL et FISCHER. *Z. Elektrochem.*, 1924, 30, 29.
- (41) A. G. WHITE. *Journ. Chem. Soc.*, 125, 2387, 2396 (1924).
- (42) G. PANNETIER et P. LAFFITTE. *C. R.*, 221, 469, 471 (1945).
- (43) G. PANNETIER et P. LAFFITTE. *C. R.*, 226, 341 (1948).
- (44) COWARD et JONES. *Tech. paper. Bull. Bureau of mines* (1938).
- (45) VAN TIGGELEN. *Ann. Mines. Bel.* (1947), p. 202 à 244.
- (46) G. PANNETIER et P. LAFFITTE. *C. R.*, 222, 1429-31 (1947).
- (47) G. PANNETIER et P. LAFFITTE. *II^e Congrès de chimie pure et appliquée*, Londres (1947).
- (48) G. PANNETIER et A. G. GAYDON. *C. R.*, 225, p. 1300 (1947).
- (49) G. PANNETIER et P. LAFFITTE. *C. R.*, 226, p. 72-74 (1948).
- (50) R. W. WHEELER et WHITAKER. *A. J. Chem. Soc.*, III, 267 (1917).
- (51) COWARD, CARPENTIER and PAYMAN. *Jour. Chem. Soc.*, 115, 27 (1919).
- (52) M. PRETTRE. *Réactions en chaîne. Hermann. Ed.*

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION.

Les diverses hypothèses sur le mécanisme de la combustion.....	12
--	----

CHAPITRE I.

Le radical ClO dans les flammes. Du mécanisme de la combustion du chlorure de méthyle.	13
--	----

CHAPITRE II.

La combustion du cyanogène. De quelques mécanismes réactionnels impliquant certains radicaux libres tels que C_2 , CH, OH, NH, CCl, CN..., etc.....	17
---	----

DEUXIÈME PARTIE

INTRODUCTION.

Description d'un appareil pour la détermination des limites d'inflammabilité de mélanges gazeux inflammables.....	23
---	----

CHAPITRE I.

Inflammabilité de mélanges de cyanogène et d'air. Influence de l'humidité.....	26
--	----

CHAPITRE II

Limites d'inflammabilité de mélanges d'oxyde de méthyle et d'oxygène ou d'air.....	30
--	----

CHAPITRE III

Limites d'inflammabilité de mélanges air-acétylène. Influence de l'acétone.....	36
---	----

CHAPITRE IV.

Vitesse de propagation des flammes en tubes fermés pour les mélanges de méthane ou de gaz naturel de Saint-Marcet avec de l'air. Influence de l'état de la paroi.....	45
---	----

CONCLUSIONS.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Optention des hautes températures par le four solaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 mars 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON

SEPTEMBRE 1949 — DÉPOT LÉGAL 4^e TRIMESTRE 1949

N^o D'ORDRE CHEZ L'IMPRIMEUR : 6362 — N^o D'ORDRE CHEZ L'ÉDITEUR : 244

